

Chemische Synthese in überkritischem Ammoniak

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genemigte
Dissertation

eingereicht von

Staatsingenieurin Fatima Zohra Mesri
aus Oran (Algerien)

Referrent: Prof. Dr. Ing. Herbert Vogel

Co-referent: Prof. Dr. Eckhard Dinjus

Tag der Einreichung: 22.10.2007

Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.2007

Darmstadt 2007

Pour les êtres les plus chers dans ma vie, mes chers Parents, mon mari, mon frère et mes sœurs.

Der präparative Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2003 bis September 2006 am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Chemisch-Physikalische Verfahren, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Ing Herbert Vogel, Herr Prof. Dr. Eckhard Dinjus sowie Herrn Dr. Olaf Walter angefertigt.

1. Einleitung.....	4
2. Aufgabenstellung.....	5
3. Kenntnisstand.....	6
3.1 Überkritische Fluide.....	6
3.2 Potenzielle Vorteile eines SCF auf den Reaktionsverlauf.....	10
3.3 Phasenverhalten in Mehrkomponentenmischungen.....	11
3.4 Druckeffekt auf die Geschwindigkeitskonstante	12
3.5 Eigenschaften von Ammoniak und überkritischen Fluiden	14
3.5.1 Struktur des Ammoniaks / Vergleich mit Wasser	14
3.5.2 Verwendungen von sc Ammoniak als Lösungsmittel in der Synthese	17
3.6 Herstellungsmethoden von aliphatischen Aminen:	18
3.6.1 Nukleophile Substitution + Reduktion	18
3.6.2. Aminierung von Halogenalkanen oder Alkoholen	18
3.6.3 Reduktive Aminierung von Carbonylen.....	19
3.6.4. Hydroaminierung von Olefinen	20
4. Ammonolyse von Benzol Derivaten.....	21
4.1 Motivation und Aufgabestellung.....	21
4.2 Industrielle Methoden zur Anilinherstellung	22
4.2.1 Hydrierung von Nitrobenzol	22
4.3.2 Die Ammonolyse von Chlorbenzol.....	22
4.3.3. Verfahren von Dupont.....	23
4.3.4 Die Ammonolyse von Phenol, Halcon- Verfahren.....	24
4.4 Stand der Forschung	24
4.5 Ergebnisse und Diskussion	25
4.5.1 Reaktionen mit Benzolderivaten	26
4.5.2 Identifizierung des Reaktionsmechanismus.....	28
4.5.2.1 Reaktionen mit Chlornitrobenzol.....	29
4.5.2.2 Vergleich zwischen <i>ortho</i> -Chlornitrobenzol und <i>ortho</i> -Nitrophenol	31
4.5.2.3 Reaktionen von Halogenphenole mit Ammoniak:	31
5. Ammonolyse von Isocyanat-Rückständen.....	34
5.1 Einleitung und Aufgabenstellung	34

5.2 Aufgabenstellung	35
5.3 Herstellungsverfahren für Diisocyanate	35
5.4 Stand der Forschung	37
5.5 Ergebnisse und Diskussion	39
5.5.1 Ammonolyse / Hydrolyse von Carbodiimiden (Modellsubstanz)	39
5.5.1.1 Ammonolyse in sc Ammoniak.....	40
5.5.2 Reaktionen in Ammoniak- Wasser- Mischungen	41
5.5.2 Ammonolyse industrieller Rückstände.....	43
5.5.2.2 Reaktionen mit Ammoniak.....	44
5.5.2.3 Reaktionen mit Ammoniak / Wasser-Mischungen	44
5.6 Zusammenfassung	45
6. Hydroaminierung	46
6.1 Einleitung.....	46
6.1.1 Synthesen von 2- Phenylethylamin.....	48
6.2 Aufgabenstellung und Motivation.....	49
6.2.1 Regioselektivität der Hydroaminierung	50
6.2.2 Thermodynamik der Hydroaminierung.....	52
6.3 Stand der Forschung	53
6.3.2 Hydroaminierung	53
6.3.2.1 Homogene Katalyse	53
6.3.2.2 Heterogene Katalyse	56
6.4. Ergebnisse und Diskussion	57
6.4.1 Batch Versuche	57
6.4.1 Deaktivierung des Katalysators	62
6.4.2 Mechanismus der LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol	63
6.5 Kontinuierliche Versuche	65
6.5.1 Konzipierung der kontinuierlichen Anlage,.....	66
6.5.2 Versuchsprogramm	69
6.5.3 Bestimmung des Opaleszenz-Punktes	71
6.5.4 Versuchsergebnisse zur Hydroaminierung	78
6.5.4.1 Einfluss der Reaktionsparameter auf die Hydroaminierung von Styrol	79
6.5.5 Reaktionskinetik der Hydroaminierung von Styrol mit Ammoniak:.....	85
6.5.5.1 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten	86

6.5.5.2 Berechnung der Aktivierung Energie	87
6.5.5.3 Modellierung der Hydroaminierung von Styrol mit Ammoniak	89
7 Experimenteller Teil.....	100
7.1 Allgemeines	100
7.2. Batch Apparatur.....	100
7.3. Messungen des Opaleszenzpunktes	102
7.4 Kontinuierliche Apparatur	104
7.5 Analytik	106
7. Zusammenfassung	110
8. Literaturverzeichnis.....	115

1. Einleitung

Einer der bemerkenswerten biochemischen Prozesse in der Natur ist die Stickstoff-Fixierung, d.h. die Reduktion von atmosphärischem Stickstoff (N_2) zu Ammoniak (NH_3) mittels eines Enzym-Komplexes, der Nitrogenase. Dieser Vorgang bildet den Grundstein für die in lebenden Organismen vorkommenden stickstoffhaltigen Moleküle.

Die chemische Industrie hat mit der Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens den Menschen damit von natürlichen Quellen unabhängiger gemacht und ihn in die Lage versetzt, Ammoniak in großen Mengen herzustellen und diesen u.a. als Synthesebaustein zu verwenden.

Neben der biologischen Bedeutung von Ammoniak und seiner daraus resultierenden Verwendung in der Düngemittelherstellung ergibt sich die Möglichkeit, Ammoniak als Solvens für chemische Umwandlungen einzusetzen. Dies kann von Vorteil sein, will man die Ähnlichkeit zwischen Ammoniak und Wasser in ihren Eigenschaften ausnutzen aber eine Reaktion in einem nichtwässrigen Medium durchführen.

Die Ausweitung dieses Prinzips auf den überkritischen Bereich eines Solvens eröffnet die Möglichkeit in überkritischem Ammoniak Umwandlungen zu realisieren, die in überkritischem Wasser nicht oder nur schlecht funktionieren. Vorteilhaft für die Umwandlung können sich dabei die im Vergleich zu Wasser milderen kritischen Bedingungen von Ammoniak auswirken, eröffnen sie doch die Möglichkeit, chemische Reaktionen selektiver zu gestalten. Da Ammoniak unter Normalbedingungen zudem ein Gas ist, ist auch die Abtrennung des Ammoniaks von den Produkten ähnlich wie für komprimiertes Kohlendioxid nach der Reaktion kein Problem ^[20,21,22]. Dies ist insbesondere für die Herstellung von rückstandsfreien und trockenen Substanzen von Vorteil, weil somit eine aufwendige Nachbearbeitung des Produktes nicht notwendig ist.

Dementsprechend befasst sich die vorliegende Arbeit mit der Fragestellung, überkritischen Ammoniak als Solvens für chemische Umwandlungen zu nutzen. Da sein Einsatz als Lösungsmittel aber die Anwendung von erhöhten Druck und Temperaturen erfordert, werden Reaktionen untersucht, bei denen das Solvens auch gleichzeitig Reaktant darstellt. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit Reaktionen bearbeitet, in denen der Einsatz von überkritischem Ammoniak als Solvens und

Reaktant zur Funktionalisierung von Aromaten am Kern oder der Seitenkette beleuchtet wird.

2. Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit war es, C-N-Kopplungsreaktionen unter Verwendung von überkritischem Ammoniak als Lösungsmittel und Reaktant zu untersuchen, um so atomeffiziente Alternativen zu Aminsynthesen aufzuzeigen.

Potenzielle Vorteile bei der Verwendung von Ammoniak könnten dabei liegen in:

- Mildere Reaktionsbedingungen in sc Ammoniak in Vergleich mit anderen überkritischen Fluiden (SCW)
- Homogene Betriebsweise durch Kontrolle des Phasenverhaltens
- Anpassen der Physiko-Chemischen Eigenschaften der Lösung über Druck und Temperatur
- Unterdrücken von Folge- und Nebenreaktionen durch die Verdünnung des Systems mit Ammoniak
- Erhöhung der Selektivität

Im Rahmen dieser Arbeit werden daher Umsetzungen von geeigneten Substraten in überkritischem Ammoniak vorgestellt, die die direkte Aminierung von Aromaten betreffen, die Ammonolyse oder auch die Seitenkettenhydroaminierung von substituierten Aromaten (Styrol).

3. Kenntnisstand

3.1 Überkritische Fluide

Die vereinfachte Darstellung eines Zustandsdiagramms eines reinen Stoffes ist in Abbildung 1.1 zu sehen. Der Begriff „überkritisch“ steht für den einphasigen, homogenen Zustandsbereich oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes für den jeweiligen reinen Stoff. Dabei erstreckt sich das für technische Anwendungen interessante Zustandsgebiet über den Bereich zwischen $1 < T/T_c < 1.2$ und $1 < p/p_c < 3$ ^{1,2}. Unter diesen Bedingungen ist das Fluid einphasig und besitzt als Besonderheit die Kombination typischer Eigenschaften von Gasen und Flüssigkeiten sowie der Abhängigkeit dieser Eigenschaften von Druck und Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes.

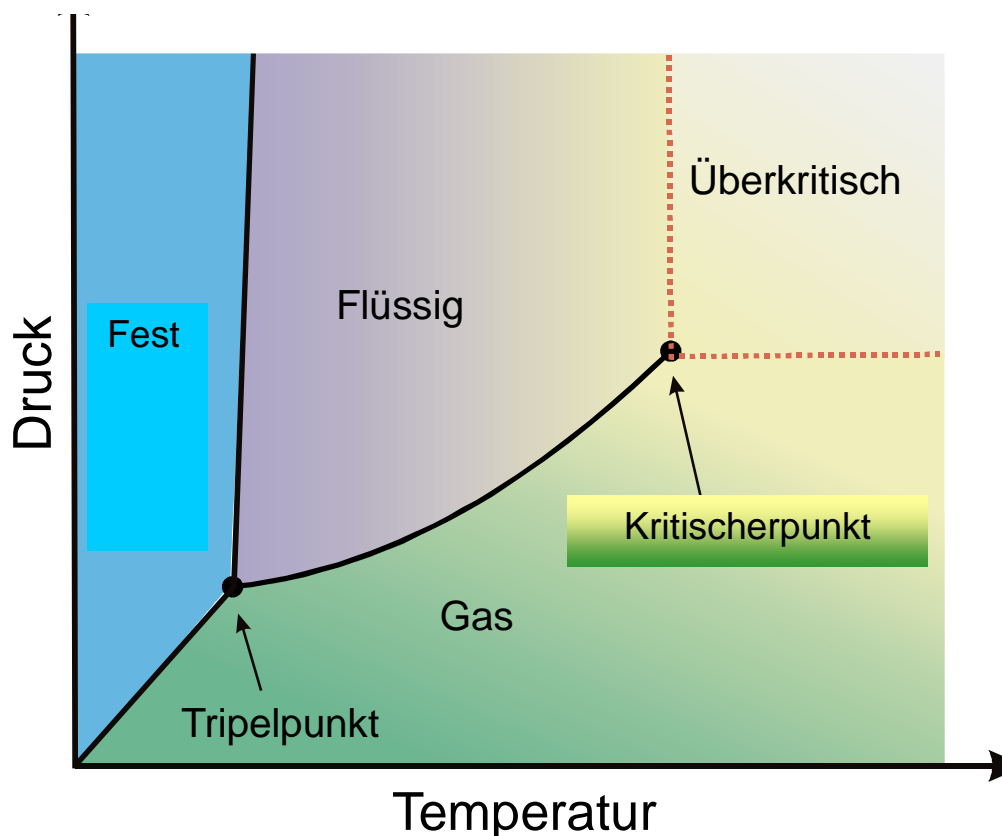


Abbildung 1.1: Schematisches p-T Diagramm für einen reinen Stoff.

Das überkritische Zustandsgebiet beginnt am sogenannten kritischen Punkt, dieser beendet die Dampfdruckkurve, entlang welcher bei einem reinen Stoff die flüssige und gasförmige Phase miteinander im Gleichgewicht stehen. Bei einem Druck $p < p_c$

und einer Temperatur $T < T_c$ ist der Stoff oberhalb der Dampfdruckkurve flüssig und unterhalb der Dampfdruckkurve gasförmig. Ein weiterer wichtiger Punkt in dem Diagramm ist der Tripelpunkt, hier befinden sich die feste, die flüssige und die gasförmige Phase miteinander im Gleichgewicht.

Je nach Stoff können sich die kritischen Bedingungen sehr unterscheiden (Tabelle 1.1). Neben den kritischen Daten T_c , p_c und ρ_c ist als weitere Information zur Beurteilung eines Stoffes als mögliches überkritisches Lösungsmittel, die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ wichtig. Der Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur und Dichte wird üblicherweise durch eine Zustandsgleichung beschrieben und ist insbesondere für die Modellierung von Prozessen im über- und nahkritischen Zustandsbereich von besonderem Interesse

Tabelle 1. 1: Kritische Daten verschiedener Lösungsmittel (VDI-Wärmatlas).

Komponente	Formel	$T_c / (^{\circ}\text{C})$	$p_c / (\text{bar})$	$\rho_c / (\text{g/cm}^3)$
Ethylen	C_2H_4	9,3	50,4	0,22
Xenon	Xe	16,5	58,4	1,11
Fluoroform	CHF_3	26,2	48,6	0,53
Kohlendioxid	CO_2	31	73,8	0,47
Ethan	C_2H_6	32,2	48,8	0,2
Schwefelhexafluorid	SF_6	45,6	37,6	0,73
Difluormethan	CH_2F_2	78,8	58,3	0,43
Propylen	C_3H_6	91,8	46	0,23
Propan	C_3H_8	96,7	42,5	0,22
Dimethylether	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	126,9	52,4	0,26
Ammoniak	NH_3	132,4	113,5	0,23
n-Pentan	C_5H_{12}	196,6	33,7	0,24
Isopropanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$	235,1	47,6	0,27
Methanol	CH_3OH	239,5	80,9	0,27
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	240,7	61,4	0,28
Wasser	H_2O	374,2	221,2	0,32

In erster Näherung kann das Löslichkeitsvermögen in einem überkritischen Fluid mit der Dichte korreliert werden³. Je höher die Dichte des überkritischen Fluids ist, umso höher kann sein Lösungsmittelpotenzial eingeschätzt werden. Ein wichtiger Vorteil von überkritischen Fluiden liegt darin, dass sich die Dichte in Abhängigkeit der äußeren Zustandsvariablen (p , T) kontinuierlich ändert, es können so die Lösungseigenschaften der überkritischen Fluide gezielt manipuliert werden. Abbildung 1.2 zeigt die Dichteabhängigkeit von Druck und Temperatur am Beispiel Ammoniak. Man beobachtet die charakteristische, drastische Änderung der Dichte in unmittelbarer Umgebung des kritischen Punkts.

Auch andere physikalische Eigenschaften von Reinstoffen lassen sich Dichte-korreliert beschreiben und weisen ähnliche Änderungen auf wie die Dichte. So zeigt die Dielektrizitätskonstante des polaren Fluoroforms eine sehr hohe Übereinstimmung mit dem Kurvenverlauf der Dichte für Ammoniak in Abhängigkeit von p , T (Abbildung 1.3).

Im nahekritischen Bereich zeichnen sich überkritische Fluide dadurch aus, dass sie aufgrund einer flüssigkeitsähnlichen Dichte ein Lösungsvermögen ähnlich dem von Flüssigkeiten aufweisen, da aber die Viskositäten und auch die Diffusionskoeffizienten durchaus mit denen von Gasen vergleichbar sind, zeichnen sie sich durch gute Transporteigenschaften aus (Tabelle 2).

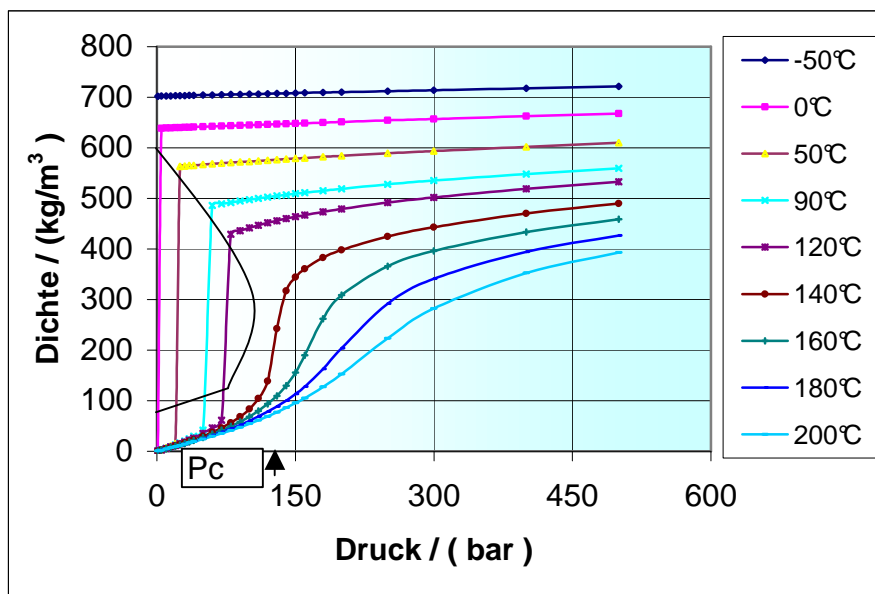


Abbildung 1.2: Dichte-Druck-Isotherme von reinem Ammoniak.⁴

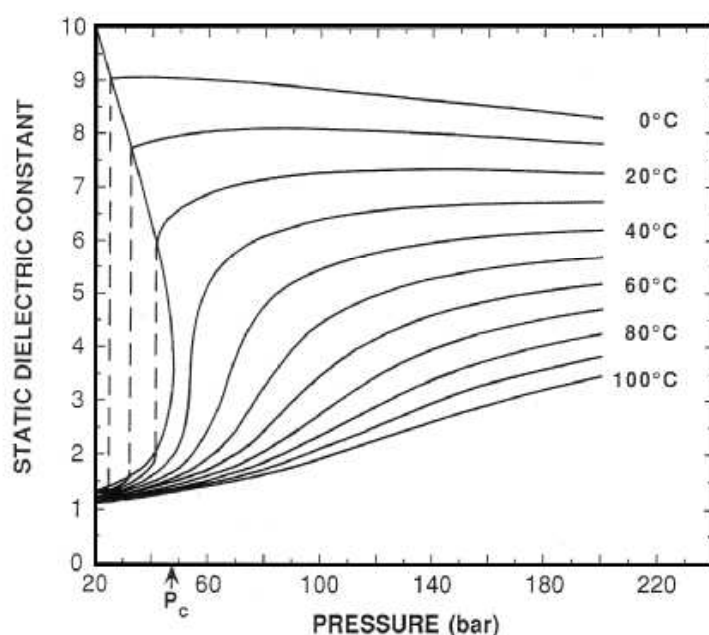


Abbildung 1.3: Änderung der Dielektrizitätskonstante von Fluoroform in der Nähe des kritischen Punktes⁵.

Tabelle 1.2: Vergleich der physikalischen Eigenschaften von Gas, SCF und Flüssigkeit.

Physikalische Eigenschaften	Gas	Überkritische Fluide	Flüssigkeit
Dichte / (g/ml)	0,001	0,2-1,0	0,6-1,6
Dynamische Viskosität / (Pa.s)	0,00005	0,0001	0,001
Diffusionskoeffizient / (cm ² /s)	0,1	0,001	0,00001

Die Auswahl des Lösungsmittels sollte so erfolgen, dass in seinem überkritischen Bereich die gewünschte Reaktion ermöglicht wird. Homogen-katalysierte chemische Reaktionen laufen oft unter relativen milden Bedingungen ab. Niedrige Temperaturen bedingen aber möglicherweise unzureichende Umsätze, höhere Temperaturen können die Selektivität erniedrigen sowie die Aktivität des Katalysators durch Zersetzung herabsetzen.

Dementsprechend müssen die Bedingungen, bei denen man eine chemische Umwandlung in einem überkritischen Fluid durchführen will, an das System angepasst werden. Auch das Phasenverhalten der Reaktionsmischung, welches stark vom kritischen Punkt des Lösungsmittels abhängt, ist sehr wichtig für die Funktionalität des Systems, entscheidet es doch darüber, ob eine Reaktion in einem einphasigen oder mehrphasigen System ablaufen wird. Die Auswahl eines geeigneten überkritischen Fluids für eine bestimmte Reaktion kann also dazu führen,

dass diese Reaktion effizienter geführt werden kann als ohne Einsatz des überkritischen Fluids.

3.2 Potenzielle Vorteile eines SCF auf den Reaktionsverlauf

Überkritische Fluide sind potenziell attraktive Medien für die Durchführung chemischer Umwandlungen⁶, weil Transporteigenschaften und Dichte kontinuierlich durch relativ kleine Änderungen von Druck und Temperatur geändert werden können. Damit können auch u.U. Einfluss auf Gleichgewichtskonstanten oder den Reaktionsumsatz genommen werden.

D.J. Bochniak et. al haben gezeigt, dass sich Selektivität und Ausbeute bei der Fe-katalysierten Fischer-Tropsch Synthese in nahekritischen n-Hexan ($p_c = 29,7 \text{ bar}$ / $T_c = 233,7^\circ\text{C}$) als Reaktionsmedium bei Änderung der Reaktionsbedingungen zu 240°C und $1,2 < P_r < 2,4$ deutlich erhöhen⁷.

Löslichkeitseffekte können Reaktionsprozesse unterschiedlich beeinflussen. Die Erhöhung der Löslichkeit von Ablagerungen auf einem heterogenen Katalysator kann benutzt werden, um die Katalysatordeaktivierung zu verringern und als Prävention gegen Verkokung⁸⁻⁹. In diesem steigert die Erhöhung der Diffusion den Transfer von Ablagerungen von der internen zu der externen Katalysatoroberfläche. Die Abhängigkeit der Löslichkeiten in SCF-Prozessen eröffnet auch die Möglichkeit, die Produktisolierung in den Prozess zu integrieren, indem man z. B. das System entspannt und das Produkt dabei ausfällt. Bei der Polymerisation von Ethylen fallen Polymere aus der überkritischen Lösung aus, wenn sie ein bestimmtes Molekulargewicht erreichen, was der Löslichkeitsgrenze in dem überkritischen Fluid entspricht. Die kontinuierliche Entnahme der Reaktionsprodukte aus der Reaktionsmischung erhöht die Umsätze.

Die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von sc Fluiden eröffnet die Möglichkeit, die Selektivität von Reaktionen durch Änderungen der äußeren Prozessparameter zu beeinflussen¹⁰. So haben Jessop et al. für die enantioselektive Cyclopropanierung von Styrol mit Methylphenyldiazoacetat in sc Fluoroform gezeigt, dass eine Selektivitätserhöhung an eine Druckerhöhung gekoppelt ist ($1,3 < p_r < 1,5$), was letztendlich auf eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten zurückzuführen ist; entsprechend ist die Gleichgewichtskonstante verschoben.¹¹

3.3 Phasenverhalten in Mehrkomponentenmischungen

Gemäß der Gibbs'schen Phasenregel erhöht sich in Mehrkomponentensystemen die Zahl der Freiheitsgrade für jede weitere Komponente um eins¹². In einem Zweikomponentensystem erhält man statt eines kritischen Punkts, eine kritische Kurve. Im einfachsten Fall verbindet diese Kurve die kritischen Punkte der Reinkomponenten. Solche Systeme lassen nach Van Konynenburg und Scott in sechs Typen klassifizieren¹³. Abbildung 4 zeigt den einfachsten Fall eines Phasendiagramms für ein Zweistoffsystem. Im gezeigten Diagramm hat der Zweiphasenbereich etwa die Form eines Flugzeugflügels. Oberhalb des Flügels liegt der homogene Flüssigkeitsbereich, unterhalb der homogene Gasbereich. Die kritischen Punkte der reinen Komponenten sind mit C_α und C_β gekennzeichnet, die Dampfdrücke der reinen Komponenten mit A_α und A_β .

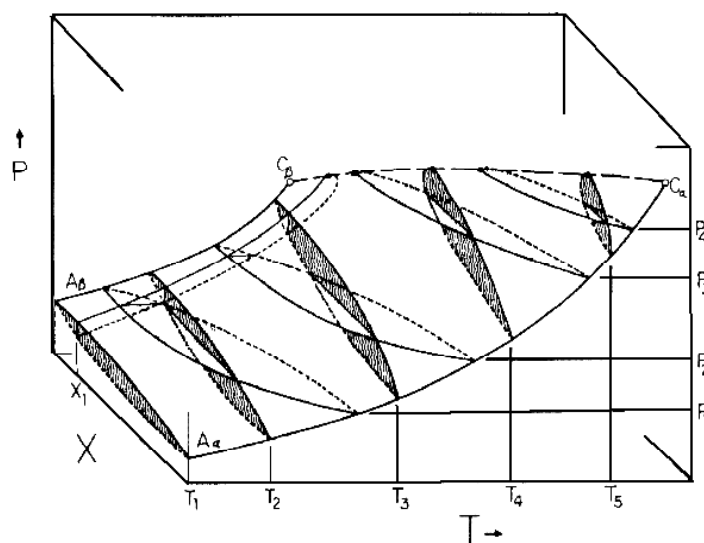


Abbildung 1. 4: Dampf-Flüssig-Phasendiagramm einer binären Mischung in p-T-x –Darstellung¹⁴.

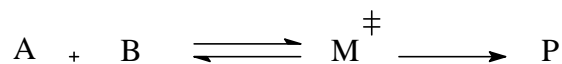
Im binären System ist die Koexistenz von Gas- und Flüssigphase bei Temperaturen und Drücken oberhalb des kritischen Punktes der Reinkomponenten möglich. Dieses Phänomen kann bei Komponenten auftreten, die sich in der Flüchtigkeit stark unterscheiden. In diesem Fall sieht das Phasendiagramm komplexer aus. Die kritische Kurve verbindet nicht mehr die kritischen Punkte der reinen Stoffe, sondern ist unterbrochen. In der Mischphasenthermodynamik ist es daher oft sinnvoller, von ein- und mehrphasig zu sprechen als von überkritisch.

3.4 Druckeffekt auf die Geschwindigkeitskonstante

Der Druck ist eine thermische Zustandsgröße, durch deren Variation der Thermodynamik und der Kinetik einer Reaktion thermodynamischen und kinetischen Parameter beeinflusst werden können.

Der Einsatz von überkritischen Fluiden in chemischen Prozessen, die unter erhöhten Drücken ablaufen, erfordert Untersuchungen zum Einfluss des Druckes auf das chemische Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit.

Thermodynamisch wird der Druckeinfluss durch die Theorie der Übergangszustände beschrieben. Es gibt ein Gleichgewicht zwischen den Reaktanten und dem aktivierten Übergangszustand. Dieser hat die benötigte Energie und Geometrie, um die interne Energieschwelle der chemischen Reaktion zu überwinden. In einer bimolekularen Reaktion zwischen den Reaktanden A und B bilden diese zuerst einen aktivierten Komplex M^\ddagger , der anschließend in einer unimolekularen Reaktion in die oder das Produkt zerfällt:



Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante ist durch Gleichung 1.1 beschrieben:

$$\left(\frac{\partial \ln k_{bm}}{\partial P} \right) = - \frac{\Delta v^\ddagger}{RT} - k_T \quad (1.1)$$

k_{bm} : bimolekulare Geschwindigkeitskonstante

$\Delta v^\ddagger = v_{M^\ddagger} - v_A - v_B$: molares Aktivierungsvolumen m^3/mol

v_i : Partielesmolares Volumen der Komponenten i bei Reaktionsbedingungen

k_T : isotherme Kompressibilität der Mischung Pa^{-1}

R: Gaskonstant

Die Kompressibilität ist über Änderung der Konzentration der Reaktanten zu berechnen. Während unter normalen Bedingungen die Kompressibilität aufgrund der annähernden Inkompressibilität einer Flüssigkeit vernachlässigbar ist, spielt sie bei überkritischen Fluiden eine große Rolle und kann die Werte des Aktivierungsvolumens drastisch verändern.

Ein allgemeiner Ausdruck für den Druckeinfluss auf die Geschwindigkeitskonstante ist in Gleichung 1.2 gegeben:

$$\left(\frac{\partial \ln k_{bm}}{\partial P}\right) = -\frac{\Delta v_{\ddagger}^{\ddagger}}{RT} + (1-n)k_t \quad (1.2)$$

n : Summe der stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktanden (Edukte -, Produkte +)

Das Aktivierungsvolumen ist in Normalfall dann negativ, wenn neue Bindungen gebildet werden z. B. bei Diels-Alder-Reaktionen oder anderen Cycloadditionsreaktionen¹⁵, und positiv, wenn eine Bindung gebrochen wird, z. B. bei der Radikalbildung aus Peroxiden. Tritt bei einer Reaktion sowohl Bindungsbruch als auch Bindungsneubildung auf, so hat die Neubildung meist einen größeren Einfluss auf das Aktivierungsvolumen, d. h., es ist meist negativ. Ist das Aktivierungsvolumen negativ, wird die Reaktion durch Druckerhöhung beschleunigt, ist es positiv, wird sie verlangsamt (Gleichung. 1.2).

Das Aktivierungsvolumen lässt sich in zwei Teile aufspalten:

- (a) einen reaktionsspezifischen Term, der Bindungsänderungen (Dehnungen oder Winkeländerung) im aktivierten Molekül berücksichtigt;
- (b) in einen solvensspezifischen Term, der Lösungsmittel- bzw. elektrostatische Effekte beschreibt.

Die beobachtete Abhängigkeit des Aktivierungsvolumen in überkritischen Fluiden ist beschränkt auf die direkte Umgebung des kritischen Punktes. Johnson et al. haben z. B. bei der Zersetzung von 2-Chlorbenzylethylether in überkritischem Difluoroethan zu Benzaldehyd und Chlormethyl ein Aktivierungsvolumen von $-6000 \text{ cm}^3/\text{mol}$ bei den Reaktionsbedingungen ($T_r = 1,04$ und $p_r \sim 1$) gefunden, welches sich zu $-71,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ändert (bei $T_r = 1,09$ und $p_r \sim 6,1$, sprich bei Druckerhöhung)¹⁶. Da der solvensspezifische Term auch von weiteren Parametern abhängig ist (Phasenverhalten, Dielektrizitätskonstant, Diffusion), ist eine Interpretation des Aktivierungsvolumens hier nur bedingt möglich. Es kann nur Tendenzen wiedergeben. Das Aktivierungsvolumen lässt sich bei einfachen Reaktionen nach Gleichung.1.2 bestimmen, in dem man grafisch $\ln(k)$ gegen p aufträgt und aus der Steigerung das Aktivierungsvolumen ermittelt.

3.5 Eigenschaften von Ammoniak und überkritischen Fluiden

3.5.1 Struktur des Ammoniaks / Vergleich mit Wasser

Die Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens ist ein Meilenstein der industriellen Revolution. Ammoniak dient heute als Baustein für die meisten stickstoffhaltigen Produkte¹⁷ wie Düngemittel, Pharmaka, Farbstoffe, Sprengstoffe, Harnstoff. (Abbildung 1.5).

Ammoniak besitzt wie Wasser die Möglichkeit, über ein dreidimensionales Netzwerk Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, woraus sein relativ hoher Schmelz- und Siedepunkt resultieren. Ammoniak kann in seinen Eigenschaften als Lösungsmittel daher als dem Wasser ähnlich eingestuft werden.

Der Aggregatzustand von Ammoniak unter Standardbedingungen ist gasförmig. Durch eine Druckerhöhung auf 8 - 9 bar lässt sich Ammoniak verflüssigen. Charakteristisch im Phasendiagramm von Ammoniak sind der Tripelpunkt bei $-77,71\text{ °C}$ und 60,77 bar sowie der kritische Punkt bei $132,4\text{ °C}$ und 112,8 bar (Abbildung 1.1). Oberhalb dieses Punktes erstreckt sich der überkritische Bereich, dargestellt mit zunehmender Temperatur und zunehmenden Druck. Im überkritischen Bereich weist Ammoniak vergleichbare physikalische Eigenschaften wie überkritisches Wasser auf.

Tabelle 1 3: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck¹⁸.

	„normales“ Wasser	„überkritisches“ Wasser
T / (°C)	25	400
p / (MPa)	0,1	25
ρ / (g cm ⁻³)	0,997	0,17
ϵ	78,5	5,9
pK _w	14,0	19,4
C _p / (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	75,3	722,2
η / (mPa s)	0,89	0,03
λ / (W K ⁻¹ m ⁻¹)	0,608	0,160

Tabelle 1.4: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Ammoniak in Abhängigkeit von Temperatur und Druck ¹⁹.

	flüssiges Ammoniak	„überkritischer“ Ammoniak
T / (°C)	-33	132,4
P / (MPa)	0,1	11,28
ρ / (g cm ⁻³)	0,682 (l); 0,888*10 ⁻³ (g)	0,235
ϵ	16,9	3
pK _A ¹⁾	33	NH ₃ ?
C _p / (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	35,06	232,55
η / (mPa · s)	22,5 · 10 ⁻²	23,9 · 10 ⁻³
λ / (W K ⁻¹ m ⁻¹)	0,121	0,145

¹⁾ Selbstdissoziationskonstante des Ammoniaks

Besonders deutlich ist die Ähnlichkeit zwischen Wasser und Ammoniak am Verlauf der relativen statischen Dielektrizitätskonstanten ϵ als Funktion von Temperatur und Druck zu sehen (siehe Tabelle 1.3 und 1.4), z. B. sinkt ϵ (H₂O) von 78.5 bei 25 °C auf einen Wert von 6 am kritischen Punkt. Daraus resultiert das unterschiedliche Lösungsverhalten von Ammoniak oder auch Wasser unter überkritischen Bedingungen, wo sie sich dann wie organische Lösungsmittel verhalten, im Vergleich zu Normalbedingungen.

Die dynamischen Viskositäten η für überkritisches Wasser oder Ammoniak liegen deutlich unter denen unter Normalbedingungen, was für Reaktionen, die diffusionskontrolliert ablaufen, eine Erhöhung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Insgesamt zeigen die physikalischen Daten von überkritischem Ammoniak, dass es ähnlich wie überkritisches Wasser, gasähnliche Viskosität mit flüssigkeitsähnlicher Dichte vereint und dabei wie ein organisches Lösungsmittel in seiner Polarität fungiert. Damit ist es ein für Umsetzungen mit organischen Substraten geeignetes Lösungsmittel.

Die Chemie in überkritischem Wasser ist ein seit einigen Jahren intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet, mit dem sich weltweit diverse Arbeitsgruppen auseinander setzen ¹⁸⁻²⁰.

Da die physikalischen Eigenschaften des überkritischen Ammoniaks denen des überkritischen Wassers ähneln, ist es plausibel anzunehmen, dass mit der Chemie in überkritischen Ammoniak ebenfalls ein reichhaltiges Forschungsgebiet erschlossen werden kann. Darüber hinaus eröffnet die Anwendung von sc Ammoniak als Lösungsmittel für die Synthese durchaus auch die Möglichkeit, dass Reaktionen höhere Selektivitäten aufweisen können, als wenn sie in sc Wasser durchgeführt werden, weil sc Ammoniak wesentlich mildere Bedingungen aufweist im Vergleich zu sc Wasser.

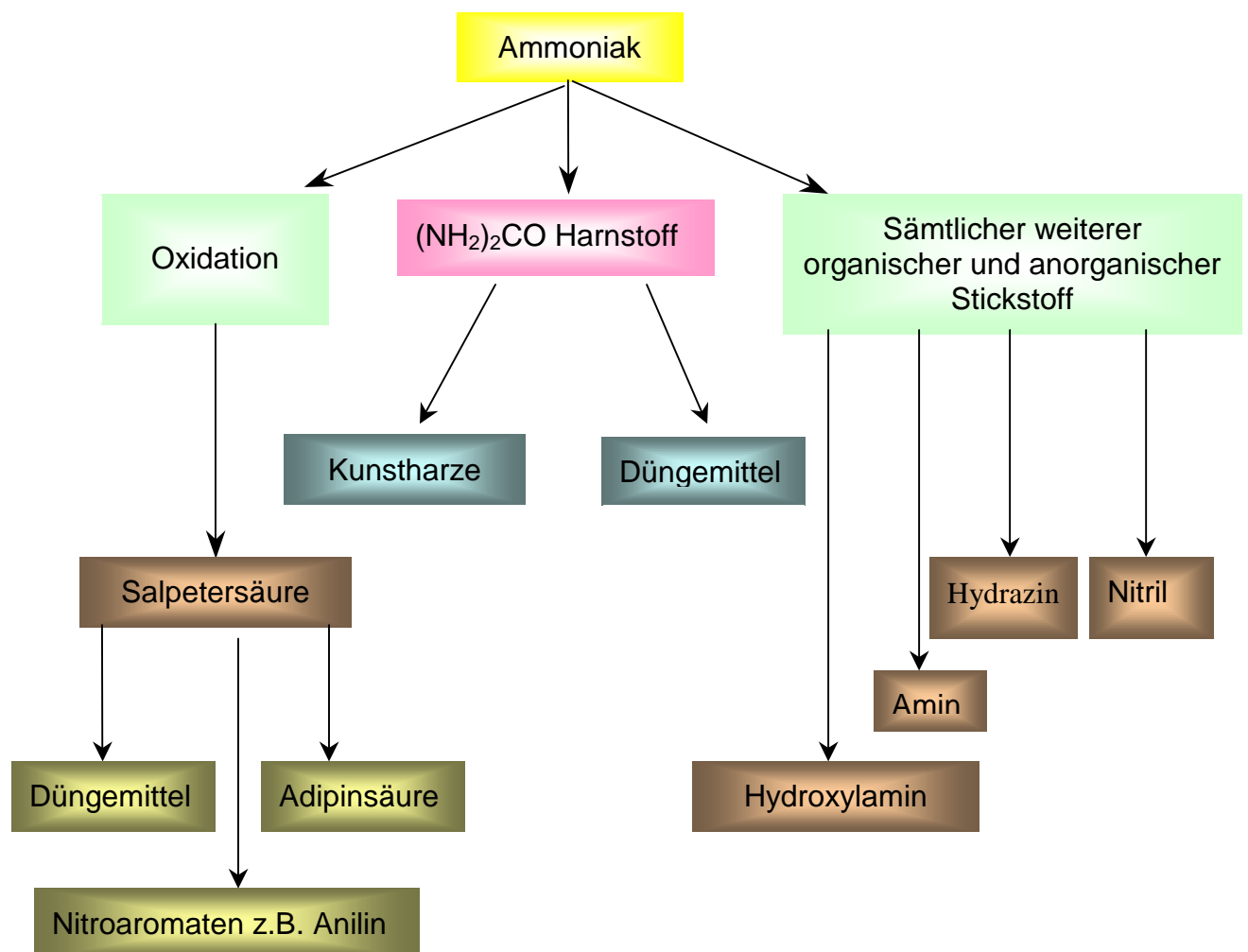


Abbildung 1. 5: Verwendung von Ammoniak.

3.5.2 Verwendungen von sc Ammoniak als Lösungsmittel in der Synthese

Sc Ammoniak wurde in verschiedenen Synthesen als Lösungsmittel verwendet:

Mormann et al. haben die Silylierung²¹ von Cellulose mit Hexamethyldisilazan in Ammoniak durchgeführt (Abbildung 1.6). Die Reaktion wurde bei erhöhter Temperatur durchgeführt und optimiert durch einen Überschuss von Ammoniak. Ammoniak dient in diesem Fall auch als Aktivator.

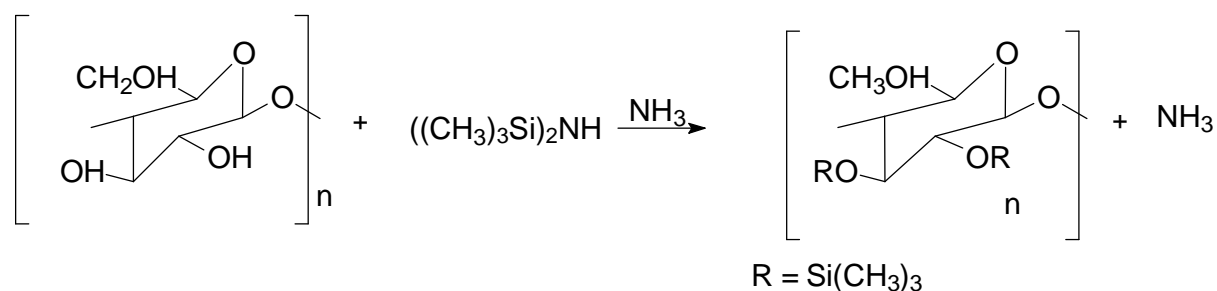


Abbildung 1.6: Silylierung von Glucose in Ammoniak

Francois Cansell et al. veröffentlichten eine Herstellungsmethode von Nanopartikeln bei gleichzeitiger Kontrolle der chemischen Zusammensetzung, Größe und Geometrie der Substanzen, was durch die Anwendung von überkritischem Ammoniak – Methanol-Mischungen erreicht wurde. Die thermische Zersetzung in überkritischem Ammoniak – Methanol Mischung von verschiedenen Precursor (Cu, Ni, Co, Fe, Cr, Ga) wurden im Temperaturbereich von 170-290 °C bei einem Druck ungefähr 160 bar untersucht²².

Wang et al. haben die Ammonolyse von Mesylaten in nahe- und überkritischem Ammoniak untersucht²³, die eine interessante Alternative für die Herstellung der entsprechenden Amine darstellt im Vergleich zur konventionellen Methode, die ein gewisses Gefahrenpotenzial wegen des Einsatzes von Aziden aufweist. Ammoniak wurde in diesem Fall als Reaktant und Lösungsmittel verwendet. Die Untersuchungen wurden bei Temperaturen zwischen 22 und 160 °C und Drücken von 8 und 266 bar durchgeführt, wobei die Reaktionen unter überkritischen Bedingungen sehr befriedigend Ergebnisse aufzeigten (96 % Umsatz).

Baiker et al. haben die Ammonolyse von 1,4-Cyclohexandiol zu 1,4-Diaminocyclohexan in überkritischem Ammoniak durchgeführt²⁴, in diesem Fall hat Ammoniak die Rolle von Reaktant und Lösungsmittel eingenommen. Diese

Untersuchungen wurden in einem Festbettreaktor bei 135 bar und einer Temperatur von 135 bis 210 °C durchgeführt, wobei hohe Umsätze erzielt wurden. Bei der Ammonolyse von 1,3-Propandiol konnte gezeigt werden, dass bessere Ergebnisse durch den Einsatz von überkritischem Ammoniak als Lösungsmittel und Reaktant erzielt werden konnten, im Vergleich zu unterkritischen Bedingungen²⁵.

3.6 Herstellungsmethoden von aliphatischen Aminen:

Aliphatische Amine können auf unterschiedliche Weisen hergestellt werden:

3.6.1 Nukleophile Substitution + Reduktion

Diese Reaktion läuft in zwei Stufen: ein Halogenalkan reagiert mit Natriumcyanid und ergibt ein Alkylcyanid. Das Amin wird nach katalytischer Hydrierung des Alkylnitrils erhalten. Nachteilig an diesem Verfahren ist neben seiner Mehrstufigkeit und der Verwendung von Cyaniden als giftigen Substraten auch die Entstehung von einem Äquivalent Salz.

Die Hydrierung ist stark exotherm und deshalb wird die Temperatur zwischen 100-150 °C gehalten. Meist verwendet man Nickel-Trägerkatalysatoren, der Druck liegt bei 1 bis 10 MPa²⁶.

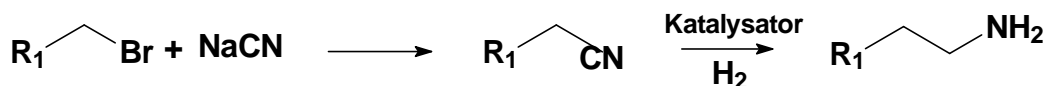


Abbildung 1.6: Nukleophile Substitution gefolgt von Hydrierung.

3.6.2. Aminierung von Halogenalkanen oder Alkoholen

Die Herstellung von Aminen aus Alkoholen oder Halogenalkanen und Ammoniak oder anderen Aminen gelingt durch saure Katalysatoren (Abbildung 7). Die Reaktion ist thermoneutral, läuft bei 350 bis 450 °C und 1 bis 20 MPa für Alkohole. Die entsprechende Aminierung des Alkohols verläuft unter Dehydratisierung und ist als gute Alternative zur Hydroaminierung zu sehen, da bei ihr nur Wasser als unbedenkliches Abfallprodukt entsteht.

Die Folgereaktion zu sekundären und tertiären Aminen sowie Alkylierungsreaktionen als Nebenreaktionen sind möglich, wenn Ammoniak eingesetzt wird. Ein Überschuss von Ammoniak soll dies verhindern. Ein Beispiel eines industriell eingesetzten

Verfahrens ist die Methylaminherstellung; der traditionelle Prozess verläuft via Reaktion von Methanol und Ammoniak bei 350 bis 500 °C und 1-3 MPa in Gegenwart von Aluminiumoxid. In Großbritannien wird alternativ die stufenweise Methylierung von Ammoniak angewandt ²⁷.

Für Alkylchloride ist die Reaktion sehr langsam und verursacht starke Korrosion, weshalb sie selten Anwendung findet. Zur Erreichung technisch interessanter Reaktionsgeschwindigkeiten sind Temperaturen bis 150 °C und Drücke bis 2 MPa nötig. In diesem Fall reagiert das Amin mit dem Halogenalkan unter direkter nukleophiler Substitution, wobei als Nebenprodukt pro Moleküle Amin ein Äquivalent Halogenwasserstoff entsteht, welcher mit einem Überschuss Amin (basisch) zu einem Ammoniumsalz weiter reagiert.

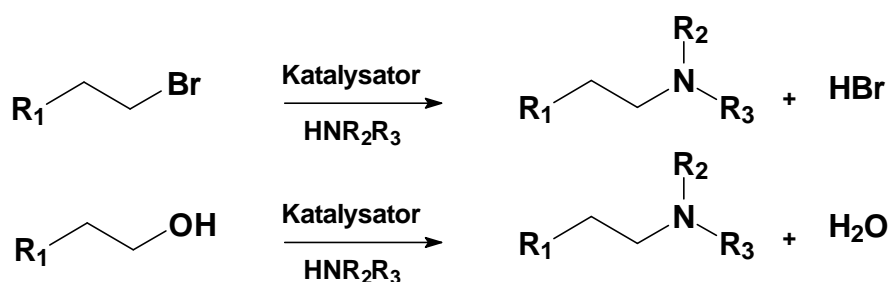


Abbildung 1.7: Aminierung von Alkoholen und Halogenkohlenwasserstoffen.

3.6.3 Reduktive Aminierung von Carbonylen

An Carbonylverbindungen können Amine addiert werden. Das intermediär gebildete Enamin oder Aldimin kann dann hydriert werden und man erhält so Amine (Abbildung 1.8). Die Reaktion wird bei 100 bis 200 °C und 0,5 bis 10 MPa ausgeführt. Meistens verwendet man Nickel-Trägerkatalysatoren.



Abbildung 1.8: Reduktive Aminierung von Carbonylen.

3.6.4. Hydroaminierung von Olefinen

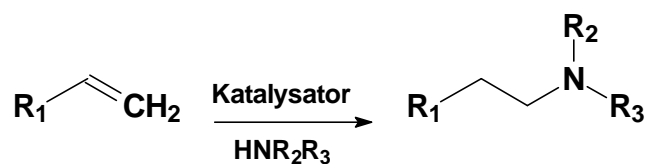


Abbildung 1.9: Hydroaminierung von Olefinen.

Die Hydroaminierung von Olefinen ist ein eleganter, atomeffizienter Weg, um Amine herzustellen.

Die Hydroaminierung ist die direkte Addition einer N-H-Einheit eines Amins an eine Mehrfachbindung. Im Allgemeinen kann die Addition von Aminen an Olefine, je nach Regioselektivität zu zwei Produkten, dem Markovnikov- und dem Anti-Markovnikov-Produkt führen (siehe Kapitel 6: Hydroaminierung).

4. Ammonolyse von Benzolderivaten

4.1 Motivation und Aufgabestellung

Anilin wird heute als Additiv in der Polymerherstellung genutzt sowie als Grundstoff für die Farbindustrie und wird in der Größenordnung von etwa 1 Mio t/a hergestellt. Anilin wird industriell hauptsächlich durch katalytische Hydrierung von Nitrobenzol gewonnen. Es gibt auch großtechnische Anlagen für die Herstellung von Anilin mittels Ammonolyse von Phenol oder Chlorbenzol. (siehe 4.3. Industrielle Herstellungsmethode des Anilins). Die Funktionalisierung von Aromaten zur Darstellung von höher veredelten aromatischen Verbindungen ist ein aktuelles Forschungsgebiet im Bereich der Katalyse.

Ein Teilziel dieser Arbeit war es, unter Einsatz von überkritischem Ammoniak als Lösungsmittel und / oder Reaktant neue Synthesewege für Anilin zu entwickeln und über die Identifizierung der Reaktionsmechanismen eine Syntheseoptimierung durchzuführen.

Die direkte Aminierung von Aromaten mit Ammoniak eröffnet eine interessante Alternative zu der sehr rohstoffaufwendigen Synthese von Anilin, welche ausgehend von Stickstoff und Benzol insgesamt 11 Reduktionsäquivalente Wasserstoff zur Erzeugung eines Moleküls Anilin beinhaltet (Abbildung 4.1). Extern werden dabei zur Stickstoffreduktion zum Ammoniak drei und zur Reduktion des Nitrobenzols sechs Äquivalente zugeführt, die verbleibenden zwei Reduktionsäquivalente resultieren aus dem in der Nitrierung eingesetzten Benzol, welches dabei oxidiert wird.

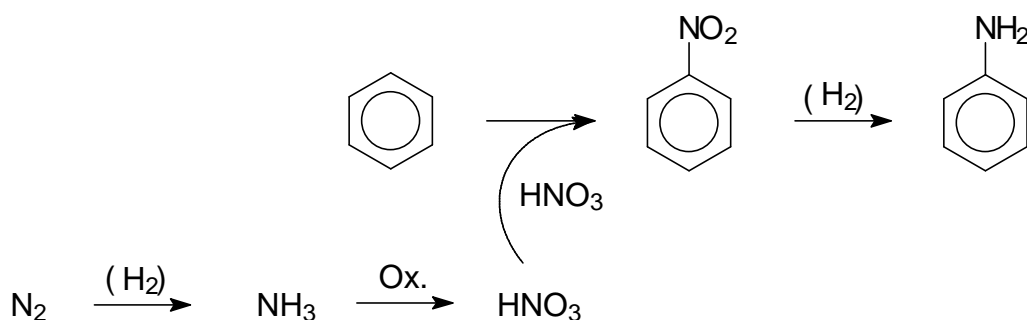


Abbildung 4.1: Anilinsynthese ausgehend von Stickstoff und Benzol über Nitrobenzol (schematisch).

Die direkte oxidative Ammonolyse von Benzol bedarf dagegen formal nur 4 Äquivalenten Wasserstoff. Dabei wird das Gleichgewicht durch die Oxidation des bei der Ammonolyse von Benzol gebildeten Wasserstoffs (Abbildung 4.2) beeinflusst, welche die thermodynamische Triebkraft der Reaktion darstellt.

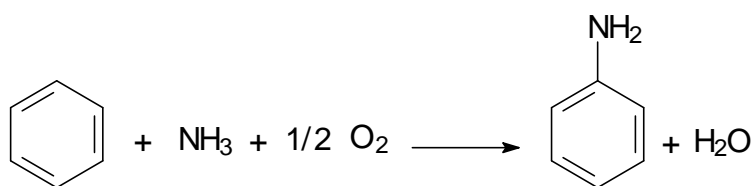


Abbildung 4.2: Direkt oxidative Ammonolyse von Benzol zu Anilin.

Ein alternativer Ansatz befasst sich mit der Umsetzung bereits funktionalisierter Benzole selektiv zu Anilin in sc NH_3 und zwar im Speziellen in Abwesenheit von Katalysatoren. Hierzu wurden in einem Batch-Reaktor Screening-Experimente durchgeführt, die aufgrund des hohen NH_3 -Überschusses im Reaktionsgemisch in einer homogenen Phase ablaufen sollten.

4.2 Industrielle Methoden zur Anilinherstellung²⁸

4.2.1 Hydrierung von Nitrobenzol

Nitrobenzol wird durch Nitrierung von Benzol erhalten. Der weltgrößte Hersteller von Anilin verwendet die Hydrierung von Nitrobenzol mit einer Kapazität von 390000 t/a (1996) (Abbildung 4.1). Nickelsulfid dient als Katalysator bei 300-475 °C im Festbett. Die Anilinselektivität erreicht 99 %, wobei durch die Verkokung des Katalysators die Aktivität im Laufe der Zeit nachlässt, der Katalysator aber regeneriert werden kann. Nachteilig ist bei dieser Methode die Verwendung von Nitroverbindungen, weil beim Einsatz substituierter Aromaten die Nitrierung zu ihren Nitrobenzolderivaten oft Isomerengemische anfallen können.

4.3.2 Die Ammonolyse von Chlorbenzol

In diesem Fall reagiert Ammoniak mit Chlorbenzol in wässriger Lösung unter einem Druck von 60-75 bar und einer Temperatur von 180-200 °C. Als Katalysator dient Kupferchlorid oder Ammoniumchlorid. Das Anilin wird aus der zweiphasigen Reaktionslösung mit 91 % Selektivität isoliert.

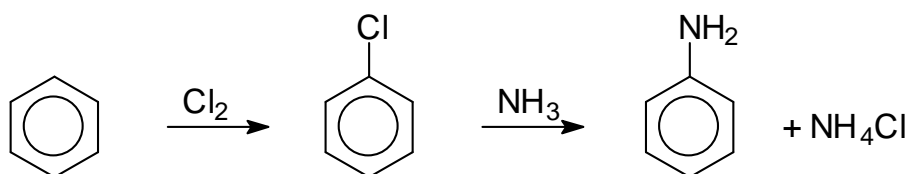


Abbildung 4.3: Ammonolyse von Chlorbenzol, ausgehend von Benzol

Bei dieser Reaktion wird als Substrat ein Halogenbenzol eingesetzt, welches selber erst durch Halogenierung von Benzol hergestellt werden muss. Dabei kommt das dafür nötige Chlor aus der Chloralkalielektrolyse. Bei der Weiterreaktion zu Anilin wird als Nebenprodukt pro Anilinmolekül ein Äquivalent Ammoniumchlorid aus der Reaktion des freiwerdenden Chlorwasserstoffs mit überschüssigem Ammoniak gebildet.

Dies führt dazu, dass bei dieser Anilinsynthese insgesamt zwar weniger Wasserstoffäquivalente verbraucht werden als bei der Hydrierung von Nitrobenzol, aber mit acht einzusetzenden Wasserstoffäquivalenten für ein einzuführendes Stickstoffatom ergibt sich eine immer noch schlechte Energiebilanz für eine Reaktion, die nicht atomeffizient ist und als Katalysator bedenkliche Kupferhalogenide einsetzt. Nachteilig bei dieser Reaktion ist auch die aufwendige Produktaufarbeitung.

4.3.3. Verfahren von Dupont.

Das Verfahren von Dupont ist patentiert aber noch nicht zu industrieller Reife entwickelt.

Hierbei werden Benzol und Ammoniak an einem NiO/Ni- Mediator, der Zirkonoxid sowie Promotoren enthält, bei 350 °C und 300 bar umgesetzt. Die Selektivität der Reaktion beträgt 97 % bei einem Benzolumsatz von etwa 13 % (Abbildung 4.4).

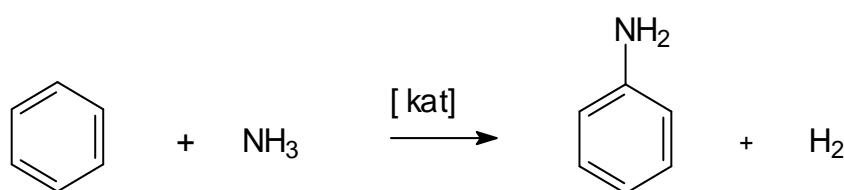


Abbildung 4.4: Ammonolyse von Benzol.

Aufgrund der ungünstigen Thermodynamik wird die Reaktion in Gegenwart oxidischer Mediatoren durchgeführt, so dass sich am Ende kein Wasserstoff bildet, sondern der intermediär gebildete Wasserstoff mit oxidischen Sauerstoff zu Wasser abreagiert und das Metall dabei in seine metallische Form reduziert wird. Nach beendigem Umsatz muss der Mediator regeneriert werden, indem er mit Luftsauerstoff wieder oxidiert wird. Dies und der Umstand der niedrigen Umsätze

haben bisher verhindert, dass ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung von Anilin industriell umgesetzt wurde, auch wenn der Ansatz sehr vielversprechend ist.

4.3.4 Die Ammonolyse von Phenol beim Halcon- Verfahren

Beim Halcon-Verfahren wird Phenol mit einem Überschuss von Ammoniak unter einem Druck von 200 bar bei einer Temperatur von 425 C° umgesetzt (Abbildung 4.5). Als Katalysatoren werden Al_2O_3 , SiO_2 , Zeolithe oder Oxidgemische von Mg, B Al und Ti verwendet, die mit weiteren Cokatalysatoren wie Ce oder V dotiert werden können. Die Selektivität der Synthese beträgt 87 - 90 %. Als unerwünschte Nebenprodukte bilden sich jedoch Diphenylamine und Carbazol.

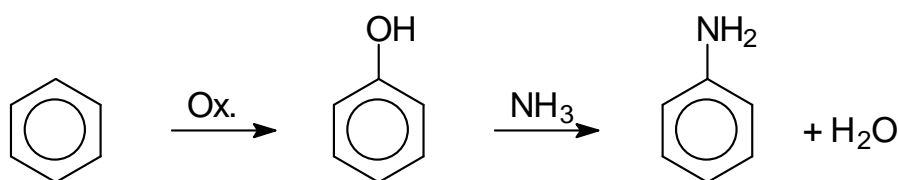


Abbildung 4.5: Ammonolyse von Phenol, ausgehend von Benzol

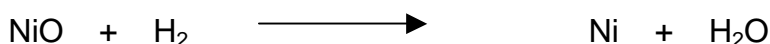
Da als anfallendes Koppelprodukt Wasser entsteht, sind wie auch für die direkte Ammonolyse von Benzol pro einzuführendes Stickstoffatom nur vier Wasserstoffäquivalente notwendig, was die letzten beiden Syntheserouten gegenüber den ersten beiden diskutierte favorisiert.

4.4 Stand der Forschung

Hölderich et al. haben²⁹ die selektive Aminierung von Benzol in Ammoniak untersucht. Die Reaktion wurde übergangsmetallkatalysiert (Ru, Rh, Pt, Pd auf Aluminiumsilikatträger) bei Temperaturen zwischen 300-600 °C und Drücken zwischen 1-30 bar (Abbildung 4.2) untersucht. Die Reaktion zeigte eine erhöhte Selektivität zu Anilin mit erhöhtem Druck von 24 % bei 1 bar bis 99 % bei 30 bar. Die Anilin-Ausbeute ist maximal bei einer Temperatur von 450 °C, bei niedrigeren oder höheren Temperaturen wird weniger Anilin erhalten, vermutlich aufgrund der bei höheren Temperaturen einsetzenden Ammoniakzersetzung. Der begrenzende Faktor bei diesem Prozess ist die Wasserstoffbildung, verursacht von der Ammoniakdissoziation bei höheren Temperaturen und der Reaktion selber.

Hagemeyer et al. haben umfassende Untersuchungen zur direkten Aminierung von Benzol zu Anilin durchgeführt³⁰. Mittels High-Throughput-Screening-Methoden wurden optimierte Cataloreactant Rh/Ni-Mn/K-TiO₂ als Oxidationsmittel entwickelt. Bis zu 95 % Selektivität zu Anilin bei 10 % Benzol Umsatz (bei 300 °C, 300 bar) konnten erzielt werden.

Reduktive Cataloreaktanden als Wasserstoff Scavenger



N. Katada et al. haben Anilin durch Aminierung von Phenol durchgeführt, katalysiert durch Gallium-enthaltende Zeolithe³¹. Gallium-enthaltende Zeolithe weisen eine höhere Aktivität in der Gasphasenreaktion von Phenol und Ammoniak zu Anilin auf. Die Anwesenheit von Galliumspezies und Bronsted-Säuren im Zeolith fördert die Bildung von NH₂ und Phenoxy-Species³². Weitere Arbeiten ergaben, dass die katalytische Aktivität von H-Y, H-ZSM-5 im Vergleich zu γ-Aluminiumoxid oder amorphem Silikat oder Aluminiumoxid erheblich ist, man erhält ca. 10 % Anilinausbeute.

Die Umsetzung von Phenol mit Ammoniak und Wasserstoff lässt sich auch umständlicher zu Anilin führen³³. Phenol wird mit Palladium (auf AlOx)-katalysiert zu Cyclohexanon hydriert, an dessen Carbonylgruppe sich NH₃ addiert. Das gebildete Enamin wird schließlich zu Anilin dehydriert. Dasselbe Prinzip hat auch bei der Reaktion von 2,6-Dimethylphenol zu 2,6-Dimethylanilin Wirkung gezeigt, wobei dort auch der Mechanismus aufgeklärt werden konnte³⁴.

4.5 Ergebnisse und Diskussion

Die Motivation zur Optimierung der Synthese von Anilin galt der Untersuchung, in wie weit der Einsatz von Ammoniak als Lösungsmittel in überkritischem Zustand und Reaktant Vorteile im Bezug auf die Anilin-Ausbeute und -Selektivität aufweisen würde. Dabei wurden keine Katalysatoren verwendet. Als Edukte wurde weitgehend Phenol verwendet, teils auch andere Aromaten wie Benzol und Halogenbenzol.

4.5.1 Reaktionen mit Benzolderivaten

Die Reaktionen fanden in einem 5 ml Batch-Reaktor statt. Etwa 0,5 mmol Substrat wurden bei etwa 200 °C bei 200 bis 300 bar, während Reaktionszeiten von mehreren Stunden bis zu einem Tag mit einem Überschuss an Ammoniak umgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde der Autoklav vom Restdruck entspannt, extrahiert und die organischen Extrakte mittels GC/GC-MS analysiert (Tabelle 4.1, Abbildung 4.6).

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Screening-Versuche zur Umsetzung substituierter Benzole im Batch-Autoklav (X: Substituent am Benzol).

X	T / °C	p / bar	τ /(h)	A (Anilin) / %	S (Anilin) / %
F	181	290	8	1,5	100
Cl	200	280	8,5	0,6	100
Cl	250	270	17	7,8	100
Br	178	280	8	0,4	100
Br	190	300	8	2,7	100
NO ₂	190	290	7	19	100
I	194	290	7	0,7	100
OH	180	300	8	12	100
OH + Al ₂ O ₃	183	295	24	14,32	100
H + Pt-Netz	200	340	19	20,3	35

Die Ergebnisse belegen, dass zwar Umsätze erzielt werden und die Selektivitäten bezogen auf Umsatz auch sehr hoch sein können, außer im Fall von Benzol (Pt-Netz als Katalysator). Aber da die Umsätze generell niedrig liegen, können nur im Falle des Phenols (12 %), des Nitrobenzols (19 %) und des Chlorbenzols größere Ausbeuten an Anilin (7,8 %) nachgewiesen werden (Abbildung 4.6), wohingegen die anderen Halogenbenzole sehr niedrige Umsätze und damit Ausbeuten erzielt haben. Phenol als Baustein für eine Anilinsynthese erscheint besonders attraktiv, wenn seine Synthese ausgehend von Benzol mittels Direktoxidation gut realisierbar wäre. Die Umsetzung war zwar akademisch interessant hat aber keine großen Umsätze erzielt, so dass die Verwendung von sc Ammoniak in diesem Fall keinen großen Vorteil aufwies. Die Ammonolyse von Phenol erfordert den Einsatz von Katalysatoren, um höhere Umsätze zu erreichen.

Die Umsetzung von Benzol zu Anilin zeigt prinzipiell große Vorteile: sie ist energieeffizient und einstufig. Die Probleme bei dieser Reaktion liegen darin, die Selektivitäten bei der Ammonolyse des Benzols bei gleichzeitiger Präsenz eines

Oxidationsmittels hoch zu halten, was eine effiziente und breit angelegte Katalysatorentwicklung nötig macht³⁰⁻³¹. Dies ist zudem ein Forschungsgebiet mit hoher Industrieaktivität und hätte den Umfang dieses Projektes überschritten, weshalb dieser Ansatz im Rahmen dieser Arbeit nicht näher verfolgt werden konnte. Insgesamt wurden mit den hier vorgestellten Untersuchungen zu Anilinsynthesen mit katalysatorfreien Systemen in sc Ammoniak bei hoher Selektivität Umsätze von bis zu 20 % der eingesetzten Benzolderivate zu Anilin erhalten, was aber für die Weiterentwicklung hinsichtlich eines industriell angewandten Verfahrens zu gering erscheint.

Ausbeute der Substitutionsreaktion

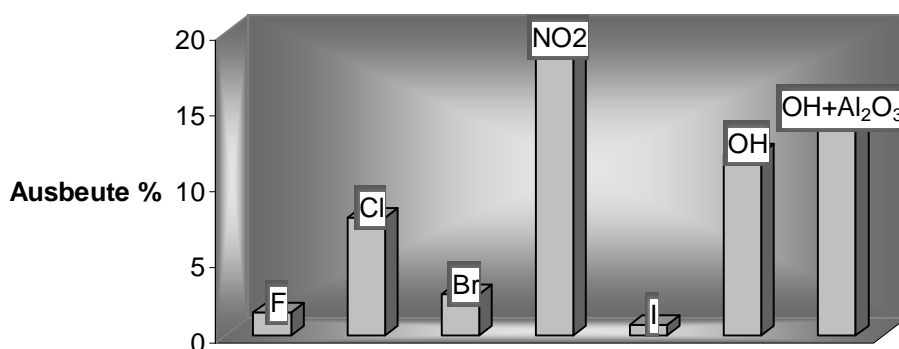


Abbildung 4.6: Ausbeute der Ammonolyse Reaktion von substituierte Benzolen.

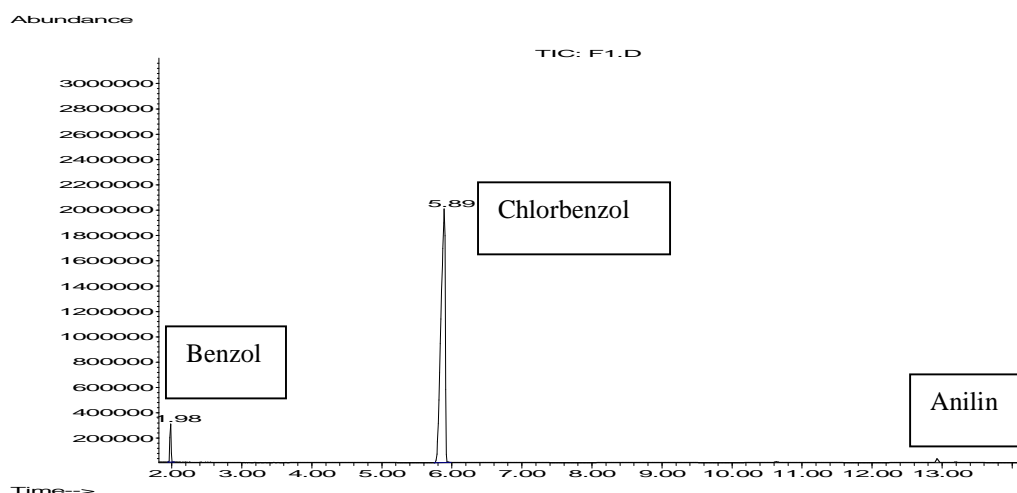


Abbildung 4.7: GC eines Reaktionsansatzes von Chlorbenzol mit sc Ammoniak bei 207 °C; 280 bar; während 16 h; 1,5 mmol Edukt. (0,7 % Anilin-Ausbeute, 17 % Anilin-Selektivität).

Wenn bei der Umsetzung von Chlorbenzol in sc Ammoniak die Bildung von Benzol und Chlorbenzol beobachtet wird (GC, Abbildung 4.7), stellt sich die Frage, wie diese

Produkte gebildet werden. Dabei sind prinzipiell zwei Reaktionspfade zu unterscheiden:

- Die Substitution des Chloratoms gegen eine Aminogruppe, was dann zur Bildung von Anilin führt²⁸⁻³⁵.
- Reduktion zu Benzol: Aufgrund der hohen Temperatur im Reaktor wird Ammoniak teilweise thermisch zu Wasserstoff und Stickstoff zersetzt³⁶⁻³⁷. In der Folge wird Chlorbenzol zu Benzol reduziert^{38,28}.

4.5.2 Identifizierung des Reaktionsmechanismus

Betrachtet man die Reaktion von Chlorbenzol mit Ammoniak zu Anilin, kann die Substitution des Chloratoms gegen eine Aminogruppe prinzipiell über verschiedene Reaktionswege ablaufen. Denkbar ist ein Mechanismus, der einen Arinübergangszustand beinhaltet, oder ein Mechanismus, der einen S_N2-ähnlichen Übergangszustand einschließt (Abbildung 4.8).

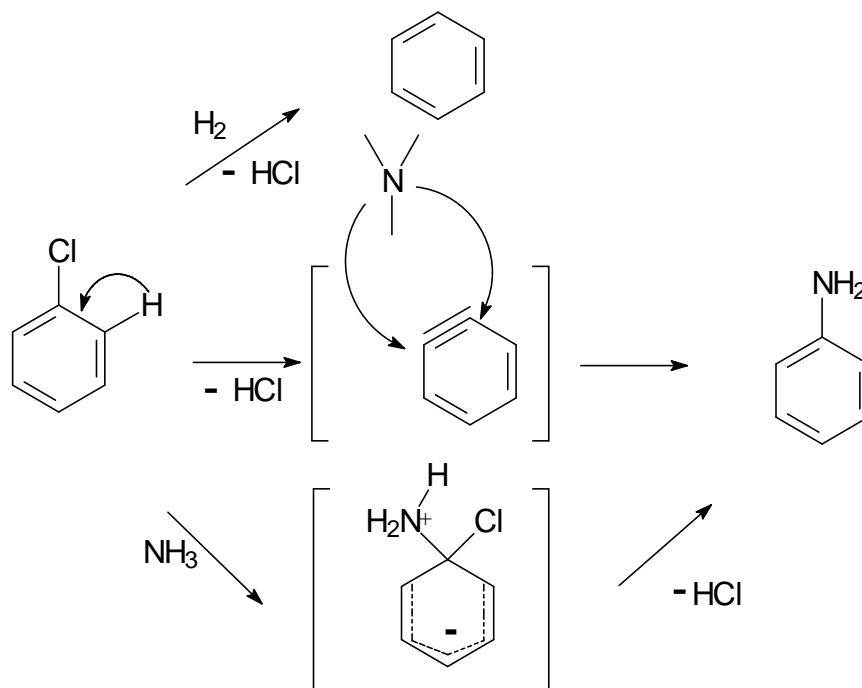
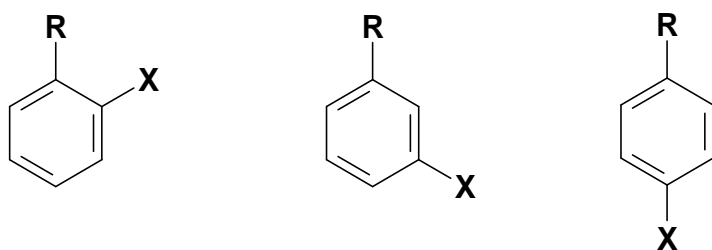


Abbildung. 4.8. Reaktionen und mögliche Mechanismen bei der Umsetzung von Chlorbenzol mit Ammoniak

Um beurteilen zu können, welcher der vorgeschlagenen Mechanismen in *sc* Ammoniak tatsächlich relevant ist, wurden Reaktionen mit disubstituierten Benzolen durchgeführt.

Als Ausgangsprodukte wurden *ortho*-, *para*-, *meta*- Chlor-, Brom- oder Fluorphenol, bzw. *ortho*-, *para*-, *meta*- Chlornitrobenzol eingesetzt (Abbildung 4.9).



R: NO₂, OH

X: Cl, Br, F

Abbildung 4.8: In der Reaktion mit sc Ammoniak eingesetzte disubstituierte Benzole

4.5.2.1 Reaktionen mit Chlornitrobenzol

Tabelle 4.2: Reaktionen mit Chlornitrobenzol.

X	T / (°C)	p / (bar)	τ / (h)	U / %	A / % meta- /para Chloranilin	A (Ortho Nitroanilin) / %	A (Anilin) / %	A (Bis-(3-Chloro phenyl)- Diazene) / %
Ortho	250	180	6	56,8	1	55,8	0	0
Para	250	200	7	97	77	0	17,5	0
Meta	250	180	6	75,5	59	0	0	10,8

Die Reaktion von 2-Chlornitrobenzol in Ammoniak führt zu 2-Nitroanilin als Hauptprodukt entsprechend der ipso nukleophilen Substitution des Chloratoms gegen eine Aminogruppe. Diese gelingt nur dann, wenn mindestens ein stark elektronenziehender Substituent im Ring *ortho* oder *para* ständig zur Abgangsgruppe vorhanden ist³⁹. Für 3-, 4-Chlornitrobenzol ändert die Reaktion ihre Chemoselektivität; als Hauptprodukt erhält man Chloraniline statt Nitroanilin. Dieser Wechsel der Chemoselektivität kann letztendlich nur durch den Nachbargruppeneffekt verursacht sein. Die Bildung von Chloranilin kann dabei über zwei mögliche Reaktionswege geschehen: einmal über die Reduktion der Nitrogruppe zur Aminogruppe oder alternativ via ipso- Substitution der Nitrogruppe am Aromaten gegen eine Aminogruppe. Die zweite Möglichkeit ist hierbei als wahrscheinlicher anzusehen, weil für die erste unter unkatalysierten Bedingungen eine ganze Reihe an Nebenprodukten zu erwarten wären, die aber nicht beobachtet wurden.

Die Produktverteilung der Reaktion von meta-Chlornitrobenzol mit sc Ammoniak zeigt, dass neben etwa 11 % Bis-(3-Chlorphenyl)-Diazenbildung, die aus thermischer Oxidation von 3-Chloranilin folgt, 59 % 3-Chloranilin gebildet werden. Der einheitlich für diese Produkte verlaufende Reaktionsweg über 3-Chloranilin als End- oder Zwischenprodukt ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass ein Arinmechanismus ausgeschlossen werden kann, weil er zu einem Produktgemisch führen sollte, was aber nicht beobachtet wird (Abbildung 4.10).

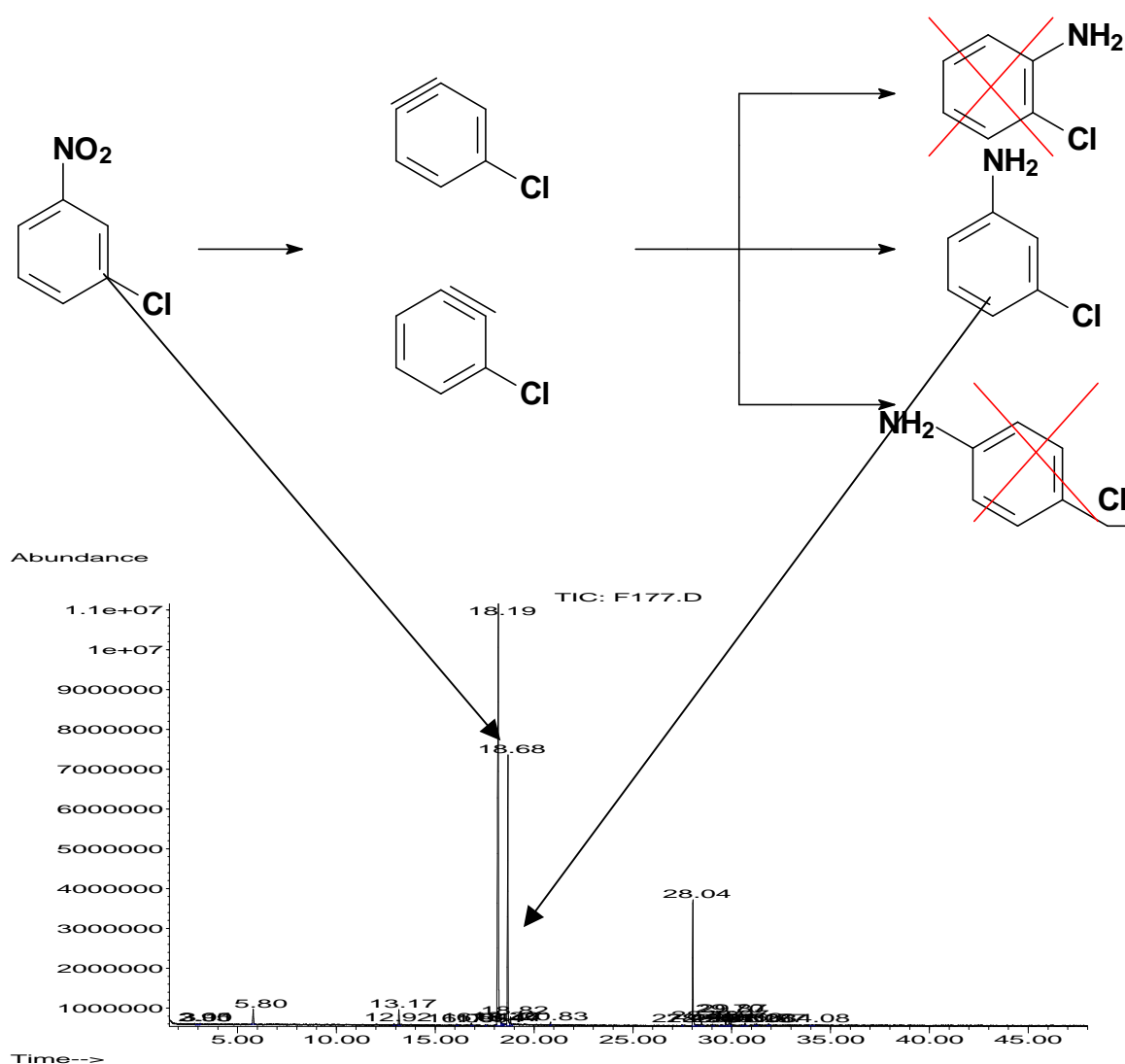


Abbildung 4.10: Mögliche und beobachtete Produkte der Reaktion von Meta-Chlornitrobenzol mit Ammoniak (oben), GC der Mischung nach der Reaktion (unten).

4.5.2.2 Vergleich zwischen *ortho*-Chlornitrobenzol und *ortho*-Nitrophenol

Tabelle 4.3: Vergleich zwischen *ortho*-Chlornitrobenzol und *ortho*-Nitrophenol

	T / °C	p / bar	τ / h	U / %	A / %	A(<i>ortho</i> -Nitroanilin) / %	A / %
<i>ortho</i> -Chlor nitrobenzol	250	180	6	56,8	1 (<i>ortho</i> -Chloranilin)	55,8	0 (Chlorbenzol)
<i>ortho</i> -Nitrophenol	250	160	18	96	20 (Aminophenol)	0	75,2 (Phenol)

Der Vergleich der Reaktivität von *ortho*-Chlornitrobenzol und *ortho*-Nitrophenol mit Ammoniak zielt darauf ab, ein aromatisches push-pull-System (Nitrophenol) mit einem eher reinen pull-pull-System (Chlornitrobenzol) zu erzielen. Im Fall von Nitrophenol ist die Nitrogruppe die bevorzugte Abgangsgruppe aufgrund ihres –I-Effekts; im Gegensatz dazu wird der Donorsubstituent OH nicht substituiert. Ein großer Teil des Eduktes wird durch Reduktion in Phenol überführt, ein Verhalten, welches bei allen Phenolderivaten beobachtet wird aufgrund der großen Redoxaktivität der Phenolsysteme. Bei *ortho*-Nitrochlorbenzol ist das Chlor die schnellste Abgangsgruppe, aufgrund ihres elektronenziehenden Charakters tritt hier *ipso* nukleophile Substitution des Chlorids gegen eine Aminogruppe auf, es wird in etwa 66 %-iger Ausbeute *ortho*-Nitroanilin nachgewiesen.

4.5.2.3 Reaktionen von Halogenphenole mit Ammoniak

*Chlorphenol

Tabelle 4.5: Reaktion mit Chlorphenol.

X	T / °C	p / bar	τ / h	U / %	A (Phenol) / %	A (Anilin) / %	A / %	A / %	A / %
Ortho	250	100	6	100	50,7	32,6	4,6 Dibenzo-furan	11 Diphenyl-amin	
Para	250	200	6	90	35,2	45,5	10% Aminotoluol		
Meta	280	200	6	100	0	50	7(Benzol)	4,3 Diphenyl-amin	13,5 Aminotoluol

*Bromphenol

Tabelle 4.4: Reaktionen mit Bromphenol

X	T / °C	p / bar	τ / h	U / %	A (Phenol) / %	A (Anilin) / %	A (Bromanilin) / %
Ortho	250	200	20	100	94,8	1,2	1,2
Ortho	250	200	1	53,48	53	0	0
Para	250	200	4	87,2,	87	0	0
Para	250	200	1	24	24	0	0
Meta	250	180	4	98%	85,9	0	0
Meta	250	200	1	18	18	0	0
Meta	250	200	24	95	63	18	3,2

* Fluorphenol

Tabelle 4.6: Reaktionen mit Fluorphenol

X	T / °C	P / bar	τ / h	U / %	A (Phenol) / %	A (Anilin) / %	A (Diaminobenzol) / %	A (Diphenylamine) / %
Ortho	250	200	4	10	9,5	0	0	0
Para	250	180	20	8	7,6	0	0,08	0
Meta	250	200	20	3,5	1,11	0	1,5	1,3
Meta	200	130	5	100	25,3	65,7	2,3	1,5

Generell haben die Umsetzungen von Halogenphenolen in und mit sc Ammoniak gezeigt, dass der Anteil der Produkte, die aus Substitutionsreaktionen resultieren, stark zurück geht, dafür nehmen Redoxprozesse an Bedeutung zu und erklären die gebildeten Produkte weitestgehend besser.

Für die eingesetzten Chlorphenole werden dementsprechend als Hauptprodukte jeweils Phenol selber oder Anilin erhalten, aber auch Produkte aus Kopplungsreaktionen von Phenol wie Dibenzofuran können nachgewiesen werden.

Für die eingesetzten Bromphenole verschiebt sich die beobachtete Produktpalette deutlich in Richtung des Phenols. Die Umsätze können durch eine Erhöhung der Reaktionszeit gesteigert werden, parallel wird dann auch Anilin nachgewiesen, welches sich aber bei längeren Reaktionszeiten dann auch aus der Reaktion von Phenol mit sc Ammoniak bilden kann.

Die Fluorphenole zeigen gegenüber sc Ammoniak die geringste Reaktivität, aber auch hier ist die Bildung von Phenol der bevorzugte Reaktionsweg.

Insgesamt sind die Experimente mit den Halogenphenolen in und mit sc Ammoniak schwierig zu interpretieren. Sicher ist aber, dass durch den Ablauf von Redoxprozessen auch Halogenide freigesetzt werden, was diese zu sehr aggressiven Medien macht. Dies hat dazu geführt, dass in einer ganzen Reihe von Versuchen, die mit internen Thermoelementen zum Temperaturmonitoring durchgeführt wurden, die Ni-Cr-Ni-Elemente angegriffen wurden, was natürlich auch den Ablauf von Redoxprozessen selber nochmals begünstigt ^{40,41}.

Dementsprechend verliefen die Reaktionen ohne interne Thermoelemente sauberer, allerdings mit niedrigeren Umsätzen.

Die hier vorgestellten Untersuchungen zu Anilinsynthesen mit katalysatorfreien Systemen in sc Ammoniak lieferten Umsätze zu Anilin von bis zu 20 %, was für die Weiterentwicklung hinsichtlich industrieller Anwendung zu gering ist. Nichtsdestotrotz ergaben die Untersuchungen zu den Umsetzungen von disubstituierten Benzolderivaten mit sc Ammoniak und die Analyse der erhaltenen Produktspektren jedoch die Möglichkeit, Einblicke in den Mechanismus der Reaktion zu gewinnen: so erscheint die ipso-Substitution der Substituenten am Ring der eingesetzten Benzolderivate der favorisierte Reaktionsweg zu sein.

5. Ammonolyse von Isocyanat-Rückständen

5.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Abfallmenge in Deutschland betrug im Jahr 2004 rund 341 Millionen Tonnen ⁴². 55 % der Abfälle waren Bau- und Abbruchabfälle (189 Millionen Tonnen), die restlichen 45 % entfielen zu etwa gleichen Teilen auf Siedlungsabfälle mit 48 Millionen Tonnen und auf Abfälle aus Produktion und Gewerbe mit 53 Millionen Tonnen sowie Abraum (Bergematerial) aus dem Untertagebau mit 50 Millionen Tonnen. Die Wiederverwertungsquote ist seit 2000 nahezu unverändert und betrug im Jahr 2004 ca. 45 %. Von den 341 Millionen Tonnen Gesamtabfallaufkommen konnten 205 Millionen Tonnen stofflich verwertet werden. So wurden Glas, Papier und Pappe an die Entsorgungsanlagen abgeliefert und Elektronikabfälle nahezu vollständig recycelt. Bei den Metall- und Verbundverpackungen lag die Verwertungsquote bei 97 % und bei den Leichtverpackungen und Kunststoffen bei 84 %.

In der chemischen Industrie versucht man, durch Verbundbetrieb oder neue Verfahrensschritte die Abfallmengen zu minimieren.

Isocyanataddukte fallen bei der Produktion in großen Mengen als Abfall an, beispielsweise als Destillationsrückstand am Ende der Synthese der Toluoldiisocyanate (TDI). In diesen Rückständen können noch 30-50 % TDI enthalten sein. Bei einer Jahresproduktion von 100000 t besteht verständlicherweise ein großer wirtschaftlicher Anreiz, diesen Rückstand stofflich zu verwerten ⁴³.

Bei ökologisch und ökonomisch sinnvollen Maßnahmen für Recycling und Verwertung kommt es auf die Auswahl des optimalen Verfahrens an. Die Entscheidung darüber wird durch zahlreiche Faktoren bestimmt, die von Fall zu Fall individuell zu bewerten sind. Es gibt im Allgemeinen drei Recycling Methoden: werkstoffliches-, thermisches- und chemisches Recycling. Beim werkstofflichen Recycling oder physikalischem Recycling werden die Stoffe zerkleinert oder gepresst und unter Wärme und Druck in die gewünschte Partikelform und Größe überführt. Bei der thermischen Verwertung wird durch die Verbrennung von organischen Abfällen Energie gewonnen. Es ist momentan das verbreitetste Verfahren, um das

Aufkommen an organischen Stoffen zu verringern, zumal die Deponierung durch neuere Gesetze unmöglich geworden ist.

Beim chemischen Recycling werden Abfallstoffe in Wertstoffe überführt. Zu den am häufigsten eingesetzten Verfahren gehört die Pyrolyse, die Hydrierung oder die Hydrolyse, vorwiegend für heterogene Massenabfälle. Für kleinere Mengen sortenreiner Abfälle wie z.B. Polyurethan, wird gerne die Glykolyse angewandt. Die bei der Aufspaltung der Polymere anfallenden hochwertigen Rohstoffe können erneut in der Produktion eingesetzt werden.⁴⁴

5.2 Aufgabenstellung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf Untersuchungen zum Recycling von Isocyanatdestillationsrückständen. Die schwer destillierbaren Isocyanate sollten in überkritischen Medien (H_2O / NH_3) in leicht abtrennbare Diamine überführt und die Machbarkeit eines solchen Verfahrens überprüft werden. Für ein einfaches Verfahren sollten die optimalen Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Konzentrationen) ermittelt werden, um die Rückstände mit maximalen Ausbeuten zu Diaminen umzusetzen.

Zuerst wurden Untersuchungen mit Modellsubstanzen durchgeführt, danach wurden Destillationsrückstände aus einer laufenden TDI-Produktion untersucht.

Als Basis der Experimente wurden die spärlichen Erkenntnisse über Recyclingverfahren der Tekada Chemical Industries Ltd. mit überkritischem Wasser zugrunde gelegt.

5.3 Herstellungsverfahren für Diisocyanate

Das erste Verfahren zur Verwendung von Diisocyanaten in der Polyurethanherstellung wurde von O. Bayer 1937 realisiert. Polyurethane werden aus der Reaktion von Polyolen mit Diisocyanaten erhalten (Abbildung 5.1) Ab diesem Zeitpunkt haben die Diisocyanate an Bedeutung in der chemischen Industrie gewonnen, weil Polyurethane eine breite Anwendung als Isolierstoffe im Bauwesen und in der Kühl- und Automobilindustrie sowie als Grundstoffe für die Faserherstellung finden. Die wichtigsten Diisocyanate mit industrieller Bedeutung sind Toluoldiisocyanat (TDI) in Form seiner 2,4- und 2,6-Isomere und

Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) aber auch Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI) (Abbildung 5.3).

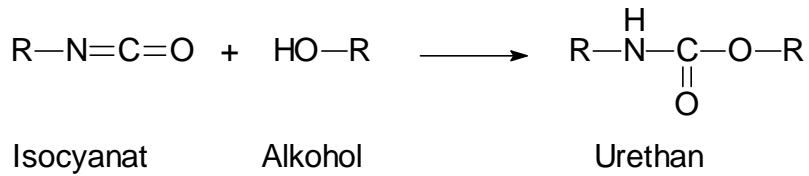


Abbildung 5.1: Allgemeine Herstellungsmethode von Urethan.

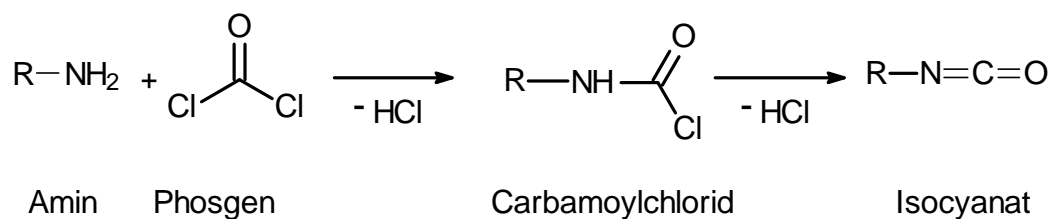


Abbildung 5.2: Allgemeine Herstellungsmethode von Isocyanaten durch Phosgenierung

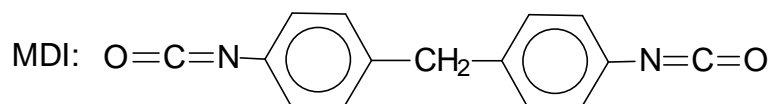
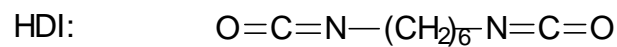
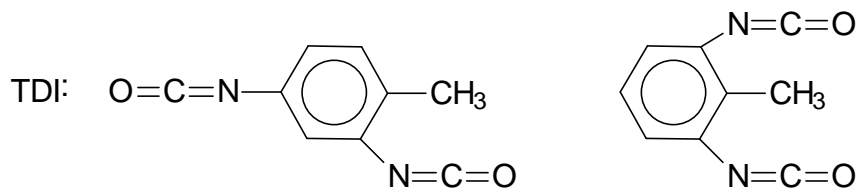


Abbildung 5.3: Industriell angewandte Diisocyanate.

TDI wird hauptsächlich zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoff eingesetzt. Die Herstellung von TDI erfolgt durch Umsetzung von Toluylldiamin (TDA) mit Phosgen (Abbildung. 5.2). Am Ende der Synthese benötigt man einen

Destillationsschritt, bei dem TDI von schwer siedenden Nebenprodukten abgetrennt wird. Aufgrund der schwierigen Abtrennung kann ein großer Anteil des TDIs im Destillationsrückstand verbleiben, wodurch die Ausbeute des Produkts absinkt. Meistens werden diese Sumpfrückstände einer thermischen Verwertung zugeführt. Als Alternative bietet sich unter anderem die Ammonolyse des Rückstandes an (Abbildung. 5.5).

5.4 Stand der Forschung

Bis jetzt sind drei wichtige Recyclingprozesse für die Behandlung der Isocyanatrückstände in der Industrie bekannt, die Hydrolyse, die Pyrolyse und die Glykolyse. Die Erforschung des Potenzials der Ammonolyse ist Gegenstand der hier beschriebenen Arbeiten.

5.4.1 Hydrolyse

Die Hydrolyse von Rückständen aus der Isocyanatherstellung ist ein lang angewandtes Verfahren^{45,46}. Auch Polyurethane wurden auf ihr Recyclingverhalten hin untersucht. Campbell et al.⁴⁷ haben über Umsetzungen von Polyurethanschaumstoff mit übererhitztem Wasserdampf (232 - 316 °C) bei atmosphärischem Druck berichtet. Freiwerdende Polyole werden direkt aus der Reaktionsmischung entfernt und entstehende Diamine werden aus der Kondensatphase extrahiert.

Weitere verfahrenstechnische Ergebnisse der Hydrolyse in übererhitztem Wasserdampf wurden patentiert⁴⁸ und für verschiedene Abfallsorten angewendet, um die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Die besten Hydrolyseergebnisse für Isocyanate bewegen sich in einem Temperaturfeld von 200 bis 290 °C und einem Druckbereich von 90 bis 150 bar.

Auch die Recyclierung von TDI-Rückständen in überkritischem Wasser wurde untersucht⁴⁹. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die massiven Korrosionsprobleme, da sich bei der Verwendung von Wasser aus dem Rückstand chlorhaltige Nebenprodukte bilden.

5.4.2 Pyrolyse

Polyurethane können auch durch thermische Behandlung zumindest teilweise depolymerisiert werden, parallel werden die Polymere auch schon pyrolysiert. Die flüchtigen Bestandteile können, sofern flüssiger Natur, kondensiert und rezykliert werden, die freiwerdenden Pyrolysegase können zur Energiegewinnung genutzt werden. Nachteilig bei dieser Methode ist, dass man sehr komplexe Mischungen verschiedener chemischer Komponenten erhält, was es praktisch unmöglich macht, Reinstoffe abzutrennen⁵⁰⁻⁵¹.

5.2.3 Glykolyse

Henri Ulrich et al.⁴² haben die einstufige Glykolyse von Rückständen aus der Isocyanatherstellung bei 185-210 °C untersucht, um zu wiederverwendbaren Polyolmischungen zu gelangen. So liefert die Glykolyse von Triphenylisocyanurat als Modellsubstanz (Abbildung. 5.4) ein Glykolderivat, welches halbseitig schon in ein Urethan umgewandelt ist. Für reale Rückstände kann der resultierende Polyalkohol als Rohmaterial zur Herstellung von Hartpolyurethan wieder eingesetzt werden. Wirtschaftlich ist dieser Prozess erfolgreich und wurde bei vielen großen Konzernen verwendet, z.B. Nippon Soflan in Japan. Nachteilig ist die eingeschränkte Qualität des damit produzierten Polyurethans.

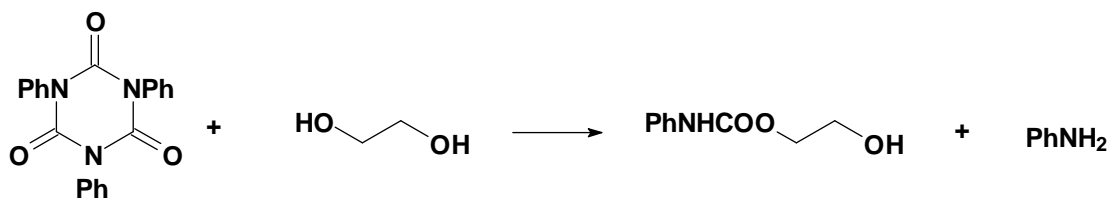


Abbildung 5.4: Glykolyse von Triphenylisocyanurate.

5.2.4 Ammonolyse

Mormann et al.⁵² haben die Ammonolyse von Polyurethanen in überkritischem Ammoniak untersucht (139 °C, 140 bar). Die Vorteile bei diesem Verfahren sind die guten Ausbeuten bei niedriger Temperatur ebenso wie das höhere Lösungsvermögen des Ammoniaks für Polyurethan unter überkritischen Bedingungen. Die erhaltenen Amine und Polyole können als Rohstoffe wieder bei der Produktion von Polyurethanen eingesetzt werden.

Dieselben Vorteile sind bei der Ammonolyse von Isocyanaten gegenüber der Hydrolyse oder den Rückständen, die bei ihrer Herstellung anfallen, zu erwarten. So kann die Ammonolyse bei geringeren Drucken und niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden, da der kritische Punkt des Ammoniaks niedriger ist als der des Wassers. Es wird reiner Ammoniak eingesetzt, der weder Wasser enthält noch mit dem Ausgangsmaterialien zu Wasser reagiert. Dies ist bei der anschließenden Phosgenierung des Amins von entscheidender Bedeutung, da schon Spuren von Wasser zu Betriebsstörungen und Korrosion führen können.

Die im Rahmen dieser Arbeit dazu durchgeführten Untersuchungen werden im Folgenden beschrieben.

5.5 Ergebnisse und Diskussion

5.5.1 Ammonolyse / Hydrolyse von Carbodiimiden (Modellsubstanz)

Bevor Untersuchungen an realen Rückständen aus der TDI-Herstellung erfolgten, wurden Untersuchungen an Modellverbindungen durchgeführt, die Bindungen enthalten, wie sie auch in den realen Rückständen enthalten sind. Als Modellsubstanzen wurden Carbodiimide und Toluoldiisocyanat eingesetzt. Das Ziel war die Umsetzung der Modellsubstanzen zu Toluoldiamin (Abbildung 5.5).

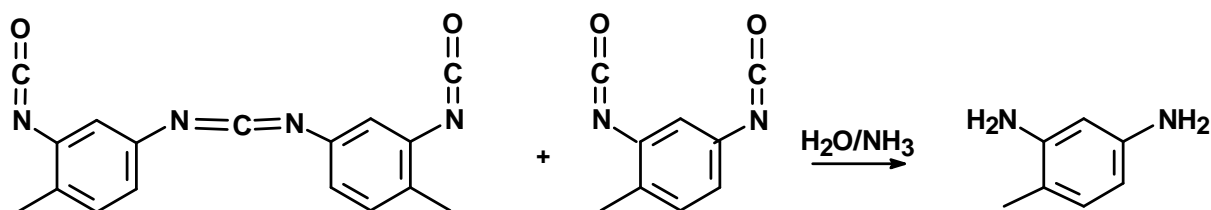


Abbildung 5.5: Ammonolyse eines Carbodiimids und Toluoldiisocyanat zu Toluoldiamin

Die Ammonolysereaktionen der Modellverbindungen und auch der realen Rückstände aus der TDI-Produktion wurden in einer Batch-Apparatur (Abbildung 7.1) unter folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt:

- Druck: 6 bis 40 MPa
- Temperatur: 90 bis 400 °C
- Verweilzeit: 1 bis 2 Stunden
- Eingangsmenge: 10 bis 100 mg

Nach der Reaktion und dem Abkühlen des Autoklaven wird der Reaktor entspannt, der Reaktorinhalt mit Dichlormethan extrahiert und die Zusammensetzung der Dichlormethanphase dann mittels GC-MS quantifiziert.

Unter diesen Bedingungen wird sowohl die Umsetzung in überkritischem Wasser, in überkritischem Ammoniak als auch in Ammoniak / Wasser- Mischungen untersucht. Die Modellschubstanz ‚Carbodiimid‘ sowie die Realrückstände wurden von der Firma „BASF“ geliefert.

5.5.1.1 Ammonolyse in sc Ammoniak

Die Untersuchungen der nicht-katalysierten Ammonolyse der Modellschubstanz ‚Carbodiimid‘ erfolgte nach der in Kapitel 7. Experimenteller Teil (7.2. Batch Apparatur) beschriebenen Versuchsdurchführung. Aus den erhaltenen Messwerten wurden Umsatz, Ausbeute und Selektivität berechnet. Alle, auch kleine Mengen von Nebenprodukten wie Phenylendiamin, Oligomere der Carbodiimide und Harnstoff wurden identifiziert (Abbildung. 5.5); das Hauptprodukt war Toluoldiamin.

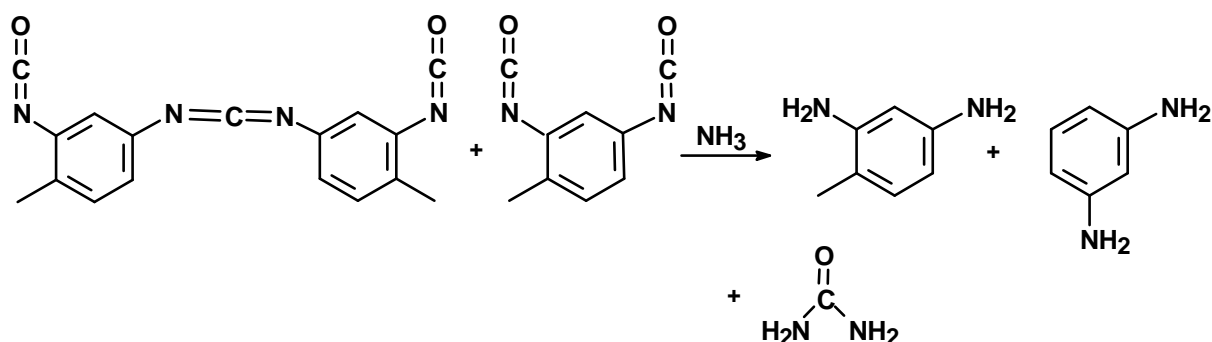


Abbildung 5.5 : Ammonolyse von Carbodiimid in überkritischem NH₃.

* Einfluss der Temperatur

Der Temperatureinfluss auf die Ammonolyse von ‚Carbodiimid‘ wurde bei konstanter Ammoniakmenge sowie konstanten Eduktmengen bei einer Verweilzeit von 2 Stunden in einem Temperaturbereich von 90 bis 180 °C untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass bei niedrigen Temperaturen (90 °C) die Ammonolyse von ‚Carbodiimid‘ nicht möglich war. Bei Temperaturen über 150 °C steigen die Umsätze und Ausbeuten an Toluoldiamin (TDA) steil an. Man erkennt deutlich (Abbildung. 5.6), dass die Ammonolyse von ‚Carbodiimid‘ in überkritischem Ammoniak doch höhere Temperaturen erfordert als die kritische Temperatur des Ammoniaks, um zu nennenswerten Umsätzen und Ausbeuten zu gelangen.

Die Selektivität bezüglich TDA ist 100 %, die Bildung von Nebenprodukten wird nicht beobachtet, die Ausbeute entspricht dem Umsatz (Abbildung. 5.6). Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5.1 zu sehen.

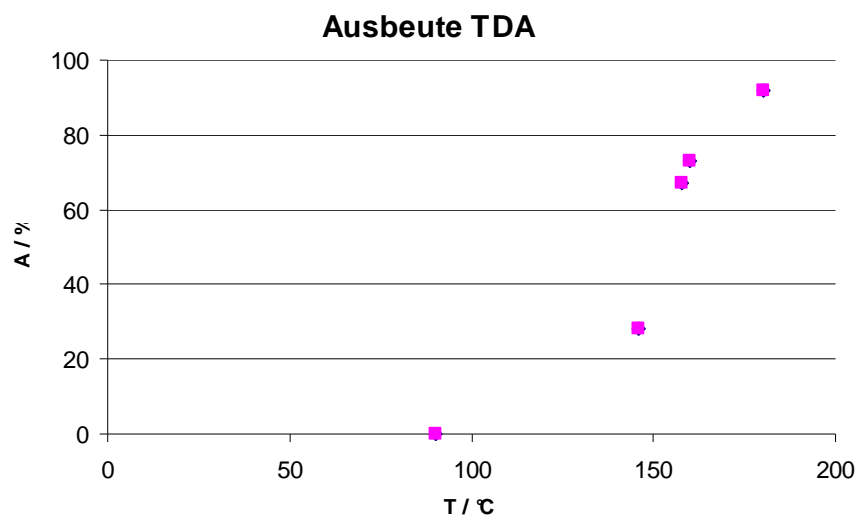


Abbildung. 5.6: Ausbeute von TDA in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Ammonolyse von ‚Carbodiimid‘.

Tabelle 5.1: Reaktionen in Ammoniak

T (°C)	p (bar)	NH ₃ / mol	A%
146	60	0,089	28
158	160	0,530	67
90	120	0,890	0
180	120	0,480	92
160	95	0,051	73

5.2.2 Reaktionen in Ammoniak- Wasser- Mischungen

Um die Frage beantworten zu können, inwieweit die Ammonolyse von ‚Carbodiimid‘ seiner Hydrolyse in SCW vorzuziehen ist und welche Rolle dann auch der Ammoniak selber spielt, wurden Experimente in variablen Ammoniak-Wasser-Mischungen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt (Tabelle. 5.2).

Tabelle 5.2: Reaktionen in Ammoniak- Wasser- Mischungen:

NH ₃ /H ₂ O (Mol/Mol)	T / °C	p / bar	A (TDA) / %	τ / h
0,80	397,00	140,00	62%	2,00
1,00	321,00	160,00	100%	2,00
0,69	380,00	260,00	100%	2,00
0,63	380,00	400,00	99%	2,00
0,00	333,00	120,00	97%	2,00

Die Umsetzungen, die auch für Wasser unter überkritischen Bedingungen stattfanden, haben nach 2 h Reaktionszeit die praktisch quantitative Umwandlung von ‚Carbodiimid‘ gezeigt. Findet die Reaktion von ‚Carbodiimid‘ in einem Ammoniak / Wasser-Gemisch unter nicht überkritischen Bedingungen für Wasser statt, dann werden auch nach 2 h bei fast 400 °C keine quantitativen Ausbeuten erreicht.

Die TDA-Ausbeuten liegen bei sehr hoher Selektivität generell bei über 97 %. Findet die Reaktion von ‚Carbodiimid‘ in einem Ammoniak / Wasser-Gemisch unter nicht überkritischen Bedingungen für Wasser statt, dann werden auch nach 2h bei fast 400 °C keine quantitativen Ausbeuten erreicht, weil Nebenreaktionen auftreten.

Wenn die Mischung allerdings mehr Wasser als Ammoniak enthält, nimmt die Selektivität zu Toluoldiamin ab, da Nebenreaktionen und Folgereaktionen gefördert werden, die z.B. aus der Substitution der NH₂-Gruppe des entstandenen TDAs gegen eine OH-Gruppe herrühren (Abbildung. 5.7).

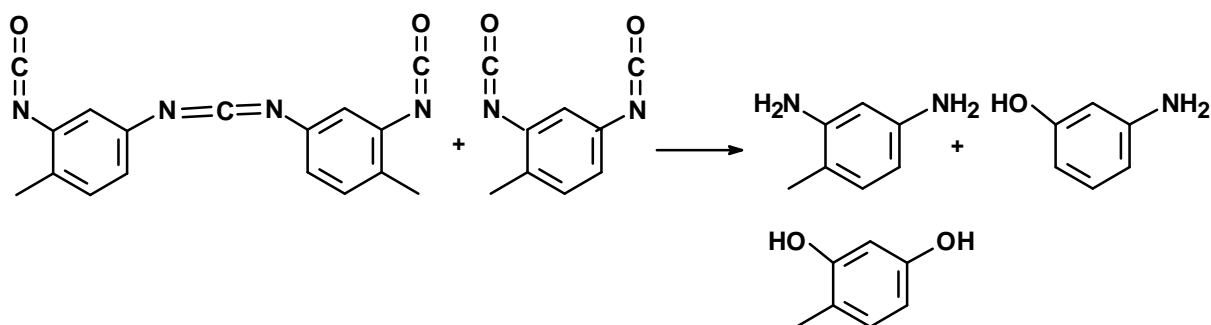


Abbildung 5.7: Ammonolyse von ‚Carbodiimid‘ in Ammoniak / Wasser-Mischungen

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ammonolyse in überkritischem Ammoniak von ‚Carbodiimid‘ bei hohen Umsätzen mit sehr hoher Selektivität zu Toluoldiamin führt. In der Ammoniak / Wasser-Mischung kann es unterhalb des kritischen Punktes von Wasser zu Neben- und Folge-reaktionen kommen, oberhalb des kritischen Punktes von Wasser zeigt die Reaktion jedoch sehr hohe Ausbeuten und Selektivitäten bezüglich Toluoldiamin.

Im nächsten Schritt wurden die Untersuchungen auf industrielle Rückstände ausgeweitet.

5.5.2 Ammonolyse industrieller Rückstände

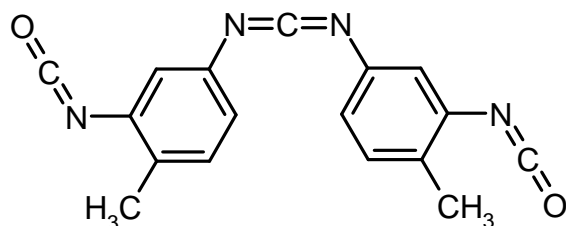
5.5.2.1 Mögliche Komponenten

Die Rückstände aus der TDI-Destillation können flüssig oder fest vorliegen. Polymerisationsprodukte der Isocyanate wie z.B. Isocyanurate, Uretonimine, Carbodiimid sind Bestandteile der Rückstände. Die reale Zusammensetzung hängt stark von den zuvor gewählten Produktionsbedingungen ab.

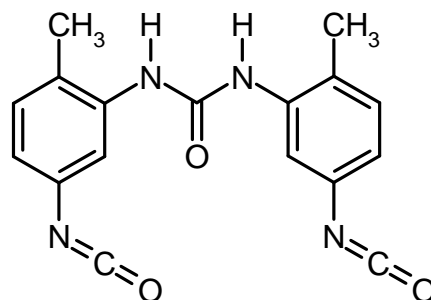
In Abbildung 5.8 sind mögliche Komponenten der Realrückstände dargestellt.

Die Untersuchungen zur Rezyklierung der Rückstände erfolgten unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie die vorher durchgeführten Umsetzungen der Modellschubstanz ‚Carbodiimid‘.

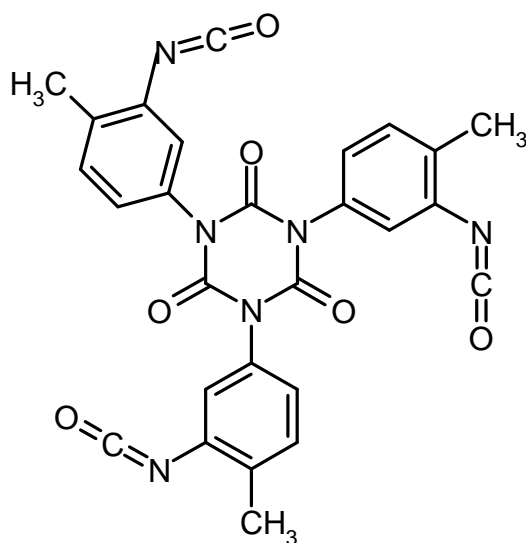
TDI Carbodiimide



TDI Harnstoff



TDI Isocyanurate



TDI Uretonimin

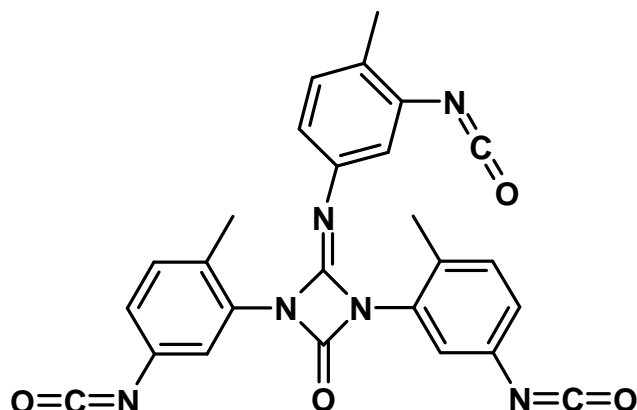


Abbildung 5.8: Mögliche Bestandteile der Produktionsrückstände von TDI

5.5.2.2 Reaktionen mit Ammoniak

* Einfluss der Temperatur

Der Temperatureinfluss auf die Ammonolyse der Rückstände wurde bei konstanter Verweilzeit (45 min) im Temperaturbereich von 45 bis 158 °C untersucht. Der Ammoniak lag im Überschuss vor (Tabelle. 5.3, Details siehe Experimenteller Teil).

Tabelle 5.3: Reaktionsergebnisse der Umsetzungen der realen Rückstände in Ammoniak.

T / °C	p / Bar	A (TDA) / %
158	160	82
149	140	79
137	180	86
45	280	0
86	320	0

Nur oberhalb des kritischen Punktes von Ammoniak setzt eine Reaktion ein. Die Ausbeute bezüglich des Toluoldiamins verbessert sich mit zunehmender Temperatur, und bei 160 °C und Drücken um 150 bar kann TDA in über 80 %-iger Ausbeute aus den realen Rückständen wiedererhalten werden.

5.5.2.3 Reaktionen mit Ammoniak / Wasser-Mischungen

Auch mit den realen Rückständen war ein Vergleich der Ergebnisse aus der Ammonolyse in sc Ammoniak mit Reaktionen in Ammoniak / Wasser-Gemischen notwendig, um den Einfluss von Ammoniak zu untersuchen und die Reaktionsbedingungen zu vergleichen (Tabelle. 5.3 und 5.4).

Tabelle 5.4: Ammonolyse von TDI-Rückständen in Ammoniak / Wasser-Mischungen.

NH ₃ /H ₂ O	T / °C	p / Bar	A (TDA) / %	τ / h
0,80	397	140	62	2,00
1,00	321	160	100	2,00
0,69	380	260	100	2,00

Die Ergebnisse zur nicht katalysierten Hydrolyse / Ammonolyse von TDI-Rückständen zeigen, dass unterhalb des kritischen Punktes von Wasser Nebenreaktionen auftreten können, die TDA-Ausbeute negativ beeinflussen. Nahekritisch oder überkritisch werden jedoch nach 2 h auch in den Gemischen praktisch quantitative Ausbeuten an TDA erhalten. Allerdings sind die Reaktionsbedingungen drastischer als bei der reinen Ammonolyse in sc Ammoniak.

5.6 Zusammenfassung

Sowohl die Modellsubstanz ‚Carbodiimid‘ als auch reale Rückstände aus der TDI-Herstellung ließen sich in sc Ammoniak aber auch Ammoniak / Wasser-Gemischen in hohen Ausbeuten zu TDA umsetzen. Im letzteren Fall war es notwendig, dass die Reaktionsbedingungen oberhalb des kritischen Punktes von Wasser lagen. Unterhalb des kritischen Punktes nahm die Ausbeute und Selektivität zu Toluoldiamin in diesen Fällen stark ab. Die Umsätze und Selektivität bezüglich Toluoldiamin waren im homogenen System sehr hoch, sowohl in reinem Ammoniak als auch in Ammoniak / Wasser Gemischen. Die äquimolare Mischung von Ammoniak und Wasser zeigte in der Hydrolyse / Ammonolyse sowohl der Modellsubstanz als auch der realen Rückstände die höchsten Selektivitäten der Reaktion bezüglich Toluoldiamin. Jedoch können bei den Umsetzungen in Ammoniak / Wasser-Gemischen Neben- und Folgereaktionen bei zu hoher Temperatur stattfinden, die die Selektivität beeinträchtigen.

Die im Vorfeld mit der Modellsubstanz durchgeführten Versuche zeigten, dass Carbodiimide und Isocyanate unter den Reaktionsbedingungen in überkritischem Ammoniak reagierten. Die Selektivität bezüglich Toluoldiamin betrug bis zu 99 %. Die Ergebnisse zur nicht katalysierten Ammonolyse von Carbodiimiden ergaben, dass die Bildung von Harnstoff unter den Bedingungen des überkritischen Ammoniaks als Teil eines Reaktionsnetzes abläuft.

Aufgrund der Resultate der hier vorgestellten Versuchsreihen konnte die Behandlung der Rückstände unter relativ milden Bedingungen in Angriff genommen werden. Die Ergebnisse aus diesem Teil der Arbeit waren Gegenstand eines Patents⁵³.

6. Hydroaminierung

6.1 Einleitung

2-Phenylethylamin (PEA) gehört zu den Alkaloiden und kommt als Naturstoff neben dem Theobromin als ein Bestandteil im Kakao vor. Es besitzt eine den Neurotransmittern Dopamin und Adrenalin ähnliche Struktur und hat wie diese eine anregende Wirkung. 2-Phenylethylamin bewirkt weiterhin einen Anstieg des Blutzuckerspiegels und des Blutdrucks und führt so zu Wohlbefinden und Ermüdungsfreiheit. Neuropsychiatrische Untersuchungen zeigten, dass bei der Behandlung von depressiven Patienten mit 2-Phenylethylamin in 60 % der Fälle Linderung eintrat⁵⁴.

2-Phenylethylamin stimuliert und hebt die Laune ebenso schnell auf wie Amphetamin. Szabo et al.⁵⁵ haben gezeigt, dass größere Mengen von Phenyllessigsäure als Abbauprodukt im Urin von Sportlern zu finden sind. Dies ist ein Hinweis auf die Produktion von 2-Phenylethylamin im Gehirn. Damit wird der positive therapeutische Effekt von Sport auf Patienten mit Depressionen erklärlich.

In der Zelle wird 2-Phenylethylamin durch enzymatische Decarboxylierung des Phenylalanins synthetisiert und dadurch als Biogen klassifiziert (Abbildung.6.1).

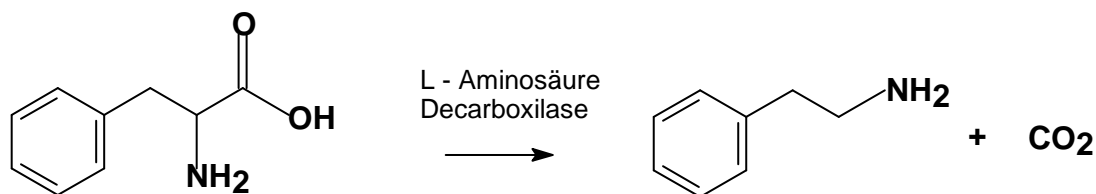


Abbildung 6.1: Synthese von 2-Phenylethylamin in der Zelle.

Biogene Amine sind primäre Amine, die beim Stoffwechsel in Mikroorganismen pflanzlicher und tierischer Zellen durch enzymatische Decarboxylierung von Aminosäuren entstehen. Aufgrund der vorhandenen Aminogruppe reagieren biogene Amine ähnlich wie Ammoniak als Protonenakzeptoren basisch. Biogene Amine sind häufig Synthesestufen von Alkaloiden und Hormonen. Sie dienen auch als Bausteine für die Synthese von Coenzymen, Vitaminen und Phospholipiden. Viele substituierte Phenylethylamine, haben einen pharmakologischen Effekt durch ihre Ähnlichkeit mit Neuroaminen. Eine Zusammenstellung einiger Verbindungen mit

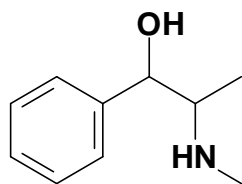
Aminogruppen und deren pharmakologische Wirkungen sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

2-Phenylethylamin ist eine stark Base und besitzt die Eigenschaft CO_2 aus der Luft zu binden. Es ist eine farblose Flüssigkeit, löslich in Wasser, Alkohol und Ether.

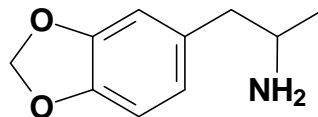
Die Produktion von 2-Phenylethylamin in der BRD beträgt knapp 100 t/jahr.

Tabelle 6.1: Pharmakologische aktive Phenylethylamine und ihre Wirkungen

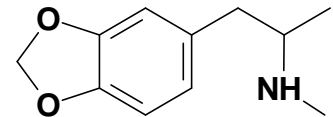
Aktive Substanz	Effekt
Ephedrin	Stimulant, Bronchodilatator
(MDA) 3,4-Methylenedioxyamphetamin, (MDMA) Ecstasy	Empathogen- entactogen
Meskalin	Halluzinogen
Amphetamin	Anorektikum
2-Phenylethylamin	Psychomotor, stimulant



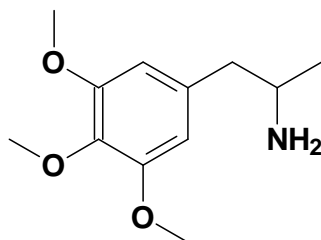
Ephedrin



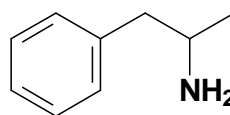
3,4-Methylenedioxyamphetamin
(MDA)



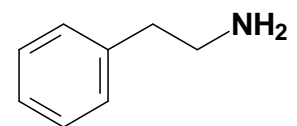
3,4-Methylenedioxy-N-Methylamphetamin
(MDMA)



3,4,5 Trimethoxyphenethylamin
Mescaline



Alpha-Methylphenethylamin
Amphetamine



2-Phenylethylamin

Abbildung 6.2: Pharmakologisch aktive, zu 2-Phenylethylamin ähnliche Substanzen.

6.1.1 Synthesen von 2- Phenylethylamin

Die gebräuchlichsten Herstellungsverfahren für 2-Phenylethylamin sind:

6.1.1.1 Kondensation von Nitromethan zu Benzaldehyd und Hydrierung

Benzaldehyd wird mit Nitromethan umgesetzt und anschließend hydriert (Abbildung 6.3).

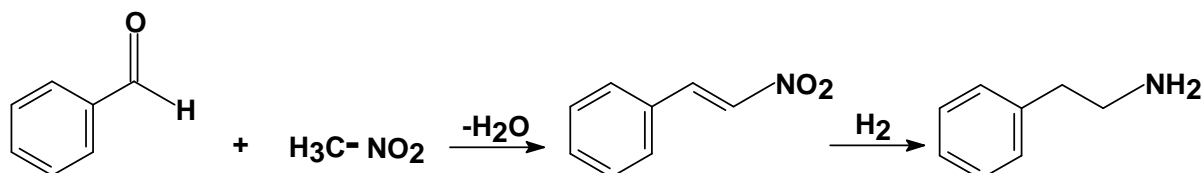


Abbildung 6.3: Synthese des Phenylethylamins durch Kondensation und Hydrierung.

6.1.1.2 Stöchiometrische Addition von Lithiumamiden an Styrol ⁵⁶:

Die Reaktion wird in trockenem THF bei 0 °C durchgeführt (Reaktionszeit 12 Stunden). In dieser Arbeit wurde die Addition von Lithiumamiden zu verschiedenen Styrolderivaten realisiert (Abbildung 6. 4 b). Die jeweiligen Lithiumamide wurden bei der Addition der entsprechenden Amine zu Butyllithium erhalten (Abbildung 6. 4 a).



Abbildung 6.4 a: Synthese des Lithiumamid durch Addition von n-BuLi mit dem entsprechenden Amin

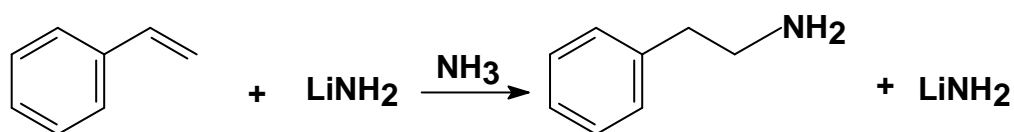


Abbildung 6.4 b: Synthese des Phenylethylamins durch Addition mit Lithiumamiden

6.1.1.3 Substitution von Haliden ⁵⁷:

Eine weitere Herstellungsmethode für 2-Phenylethylamin ist die stöchiometrische Substitution von Halogeniden in einer Ammoniak-Methanol-Lösung (Abbildung 6.5).

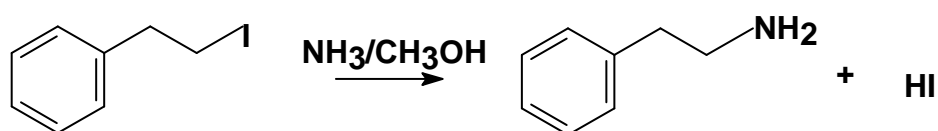


Abbildung 6.5: Synthese des Phenylethylamins durch Substitution von Halogeniden.

Diese Umsetzung führt bei einer Temperatur von 130 °C und einer Reaktionszeit von 30 min zu einer Ausbeute von 93 % des primären Amins. Als Lösungsmittel wurde eine Mischung aus 6 M Ammoniak in Methanol eingesetzt. Das Erwärmen erfolgte durch Mikrowelleneinstrahlung.

6.1.1.4. Reduktion von Benzylcyanid ⁵⁸:

Technisch kann Phenylethylamin durch die Reduktion von Benzylcyanid mit Wasserstoff produziert werden (Abbildung 6.6).

Die Reduktion kann entweder mit Zink und Salzsäure (Wasserstoff in Status nascendi) oder auch mit Raney-Nickel durchgeführt werden.

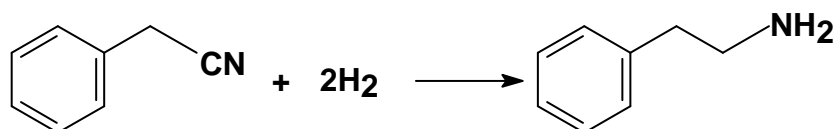


Abbildung 6.6: Synthese des Phenylethylamins durch Hydrierung von Benzylcyanid.

6.2 Aufgabenstellung und Motivation

Die Hydroaminierung von Olefinen ist ein elegantes und umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung von Aminen (Siehe auch Kapitel 2: Herstellungsmethoden für aliphatische Amine).

Amine sind eine sehr wichtige Produktgruppe und die Basis für vielfältige Derivate und Ausgangsprodukte für viele natürliche Substanzen und deren Derivate, die vielseitige, pharmakologische, hormonelle und psychopharmakologische Wirkungen zeigen ⁵⁹. Die für solche Synthesen geeigneten Amine sind jedoch in der Herstellung relativ teuer. Deshalb gibt es ein Interesse an der Entwicklung neuer Methoden zur kostengünstigen Herstellung von Aminen. Die direkte Addition einer N-H-Bindung an eine C-C-Mehrfachbindung (Hydroaminierung) ist in diesem Falle besonders attraktiv. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, kostengünstige und umweltfreundliche Verfahren im Sinne der "Green Chemistry" zu entwickeln. So sind auch höher

substituierte Amine direkt aus Olefinen und Aminen herstellbar. Die Hydroaminierung verwendet als Ausgangsprodukt Ammoniak oder andere einfache Amine sowie Alkene oder Alkyne.

Eine Teilaufgabe dieser Arbeit ist es, zu untersuchen, inwieweit die Hydroaminierung von Styrol in und mit sc Ammoniak als Solvens und Reaktant möglich und realisierbar ist, um so eine einfache, einstufige Synthese zu 2-Phenylethylamin zu entwickeln.

Der Einsatz von sc Ammoniak als Lösungsmittel hat dabei den Hintergrund, dass durch die erhöhten Temperaturen einmal die nötige Aktivierungsenergie in das System eingetragen wird. Zum anderen wird durch das Verhalten von sc Ammoniak als ‚organisches‘ Lösungsmittel die Homogenität der Reaktionsmischung gewährleistet, was zu einem ausreichenden Substrat / Substrat-Kontakt führt, da sich Styrol in Ammoniak unter Normalbedingungen nicht löst. Diese Homogenität des Reaktionsgemischs in Anwesenheit eines Überschusses von Ammoniak unterdrückt gleichzeitig - durch Verdünnen des Systems mit Ammoniak - das Ablaufen von unerwünschten Nebenreaktionen wie die Oligomerisierung von Styrol oder auch die Weiterreaktion des gebildeten 2-Phenylethylamin mit Styrol, so dass gute Selektivitäten erzielt werden sollten.

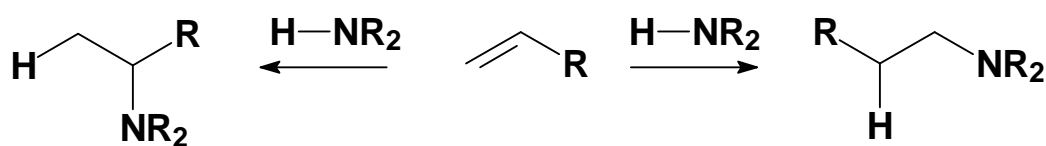
6.2.1 Regioselektivität der Hydroaminierung

Die Addition von Aminen oder Ammoniak an eine Mehrfachbindung kann zwei Produkte bilden:

1. durch Markovnikov-Addition des H-Atoms erhält man das i-Produkt
2. anti-Markovnikov-Addition führt zum n-Produkt. (Abbildung 6.7)

Die Bildung des verzweigten Markovnikov-Regioisomeres ist gewöhnlich bei nicht aktivierten Olefinen aufgrund der höheren Stabilität des intermediär gebildeten Carbokations bevorzugt unter entweder Bronsted oder Lewis-Säure-Katalyse.

Aber insbesondere die Addition nach Anti-Markovnikov-Regiochemie ist technisch vom großem Interesse, da hier lineare funktionalisierte und somit biologisch besser abbaubare Produkte erhalten werden. Besonders die Verwendung von Aminderivaten als Detergentien macht den Zugang zu linearen, unverzweigten Produkten notwendig, um somit eine biologische Abbaubarkeit zu gewährleisten⁶⁰.



Markovnikov

Anti-Markovnikov

Abbildung 6.7: Regioselektivität bei einer H-NH₂ Addition an eine asymmetrisch substituierte Doppelbindung.

Ein Ziel dieser Arbeit ist, die Hydroaminierung von Styrol zum Anti-Markovnikov-Produkt (2-Phenylethylamin) in Hinsicht auf eine mögliche Prozessentwicklung zu untersuchen. Dazu soll ein geeigneter Katalysator gefunden werden und die Reaktionsbedingungen ermittelt werden. Ein solche Herstellungsmethode des 2-Phenylethylamins könnte gegenüber den üblichen Synthesen Vorteile aufweisen, da die Reaktion im Idealfall ohne Nebenprodukte abläuft und so hohe Ausbeuten liefert ohne den Einsatz von umweltschädlichen Lösungsmitteln. Das Lösungsmittel (NH₃) kann nach der Reaktion nur durch Entspannung des Systems entfernt werden, und benötigt keine aufwendige Trennung des Produkts vom Lösungsmittel.

In vorherigen Veröffentlichungen⁶¹ wurde berichtet, dass die Addition von Ammoniak an Styrol schwer möglich sei. Diese Hydroaminierung weist thermodynamische und kinetische Aspekte auf, die den direkten nukleophilen Angriff erschweren:

- Der nukleophile Angriff des Ammoniaks mit seinem Elektronenpaar reiche nicht zu einer Aktivierung der Doppelbindung des Styrols aus und führt zu elektrostatischer Repulsion .
- Die Hydroaminierungsreaktion ist nur schwach exotherm oder eine thermoneutrale Reaktion.
- Der große Energieunterschied zwischen dem π (C=C) und σ (N-H)-Orbital verbietet ein thermische [2+2] Cycloaddition der N-H-Bindung an die Doppelbindung wegen der hohen kinetischen Reaktionsbarriere.
- Die Hydroaminierung ist aufgrund der negativen Reaktionsentropie nicht favorisiert
- Styrol kann während der Reaktion polymerisieren.
- Es können Folgereaktionen zu sekundären und tertiären Aminen stattfinden.

6.2.2 Thermodynamik der Hydroaminierung

Höldrich et al.⁶² haben thermodynamische Berechnungen zu Hydroaminierungsreaktionen durchgeführt. Die thermodynamischen Daten der Ausgangsprodukte wurden der Literatur entnommen⁶³, nicht jedoch die des Produktes. Die Berechnungen wurden mit Hilfe der Benson-Methode durchgeführt. Diese Methode geht davon aus, dass alle Komponenten in der Gasphase verweilen, was nicht unbedingt mit den Reaktionsbedingungen übereinstimmt. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die freie Enthalpie der Reaktion für eine Temperatur über 25 °C positiv ist. Deshalb wird die Reaktion nicht freiwillig stattfinden. Andererseits zeigen diese Berechnungen, dass aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts die Hydroaminierung begrenzt machbar ist. Die Berechnungen folgen dem Prinzip von „Le Chatelier“, die Reaktion ist bei niedriger Temperatur und erhöhtem Druck begünstigt. Nach dem Massenwirkungsgesetz muss ein Überschuss von Ammoniak die Reaktion auf die Produktseite verschieben.

Eine Abschätzung der Dissoziationsenergien⁶⁴ für die Hydroaminierung von Styrol mit Ammoniak ergibt jedoch, dass die Reaktion leicht exotherm ist. Der Unterschied in der Dissoziationsenergie zwischen Produkt und Edukt ist ca. $\Delta H = -85 \text{ kJ/mol}$. Dies ist ein weiterer Hinweis, dass die Reaktion bei niedriger Temperatur gefördert wird. Entgegengesetzt wird eine höhere Temperatur benötigt, um die Energiebarriere zu überwinden.

Ab-initio-Berechnungen auf Basis der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) mittels der Gaussian-Software belegen, dass die Addition von Ammoniak an Styrol leicht exotherm verläuft, es wurde ein Werte von $\Delta H = -26,70 \text{ kJ/mol}$ berechnet.

Zu Überwindung der Aktivierungsenergie ist eine Energiezufuhr notwendig, was thermodynamisch der negativen Reaktionsentropie der Reaktion entgegensteht.

Das heißt, die Reaktionsparameter, die die Reaktion beeinflussen, sind widersprüchlich.

Daher stellt sich als eine Aufgabe für diese Arbeit, Versuchsbedingungen für Temperatur, Druck und des Ammoniak-Styrol-Verhältnisses zu optimieren. Die Verwendung von überkritischem Ammoniak bietet sich als Lösung an. Die kritischen Eigenschaften von Ammoniak (Kritische Temperatur $T_c = 132 \text{ °C}$, kritischer Druck $p_c = 11,1 \text{ MPa}$, kritische Dichte $d_c = 235 \text{ g/l}$) sind relativ mild. Der Stofftransport ist durch

die niedrige Viskosität begünstigt. Allerdings ist die Anwendung neuer Katalysatoren zur Realisierung der Hydroaminierung mit "Nicht aktivierten Olefinen" unerlässlich.

6.3 Stand der Forschung

6.3.2 Hydroaminierung

6.3.2.1 Homogene Katalyse

Es wurden bisher zahlreiche Arbeiten zur Hydroaminierung von Olefinen durchgeführt⁵⁶⁻⁵⁷. Da die Reaktion ohne Katalyse ausgeschlossen ist, ist die Suche nach geeigneten Katalysatoren ein wesentlicher Untersuchungsgegenstand, um bei der Hydroaminierung hohe Ausbeuten zu erreichen. Um eine direkte Hydroaminierung von nicht-aktivierten Olefinen zu ermöglichen, sind zwei allgemeine Prinzipien angewendet worden:

- Aktivierung des Olefins
- Aktivierung des Amins.

6.3.2.1 a) Aktivierung des Olefins

Die C-C-Doppelbindung kann durch Koordination an ein als Lewisäure wirkendes Zentrum aktiviert werden. Die damit bewirkte Erniedrigung der Elektronendichte am ungesättigten System erleichtert den nukleophilen Angriff des Amins. Insbesondere kationische low-spin Übergangsmetalle können durch π -Koordination des Olefins eine nukleophile Addition des Amins ermöglichen. Die entstehende 2-Aminoethylmetall-Spezies kann durch Protolyse zum Produkt und der aktivierten Übergangsmetallverbindung führen oder via β -Hydrideliminierung das oxidative Additionsprodukt bilden (Abbildung 6.8).

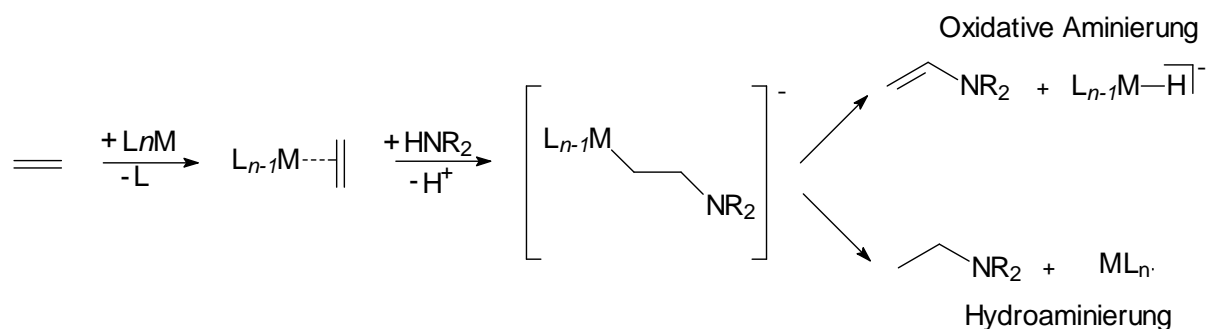


Abbildung 6.8: Olefinaktivierung durch π -Koordination an Übergangsmetallen.

Schon 1971 hat Dupont ⁶⁵ via Rhodium- und Iridiumsalze katalysierte Reaktionen von Ethylen mit sekundären Aminen zu tertiären Aminen patentiert. Die katalysierte Hydroaminierung mit Übergangsmetallen der 8. Gruppe des Periodensystems wurde von mehreren Arbeitsgruppen untersucht. Jedoch wurde nur bei der Addition von Aminen an Alkine gute Ergebnisse erreicht. Da viele Nukleophile, auch das Amin selbst, stark an Metallzentren koordinieren, konkurrieren diese mit den Olefinen um die Koordination am Metall. Anhand dieser Ergebnisse konnten zwar wichtige Hinweise zum Aminierungsmechanismus gewonnen werden, eine effektive katalytische Variante wurde allerdings nicht verwirklicht.

6.3.2.1 b) Aktivierung der Amine

*** Katalyse durch Übergangsmetalle, Lanthaniden und Actiniden**

Beller et al.⁶⁶ haben die oxidative anti-Markovnikov Aminierung von Styrol zum Enamin realisiert. Zum ersten Mal wurden bei dieser Arbeit kationische Rhodium-Komplexe synthetisiert und isoliert. $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{Amin})]^+$ -Komplexe spielen eine wichtige Rolle bei der Anti-Markovnikovaminierung der Olefine als Präkatalysator für die Bildung der katalytisch aktiven Spezies.

Bei der Katalyse mit frühen Übergangsmetallen läuft der Mechanismus über einen Amid-Intermediat, gefolgt von einer Insertion des Alkens oder Alkynes in die Me-N-Bindung als bestimmender Schritt. Danach folgt eine schnelle intra- oder intermolekulare Protolyse der resultierenden Me-C-Bindung durch das entsprechende Amin. Dieses regeneriert den katalytisch aktiven Amidkomplex und ergibt das Produkt⁶⁷.

Lanthaniden- und Actiniden-Komplexe wurden für die intramolekulare Hydroaminierung für Alkene und Alkyne verwendet. Die Zyklisierung kann auch mit Titan-, Zirkon- und Uran-Komplexen als Katalysator mit vergleichbaren Ergebnissen erfolgen. Diese Katalysatoren können auch in der intermolekularen Hydroaminierung verwendet werden, allerdings liefern sie keine so hohe Aktivität wie bei der intramolekularen Katalyse⁶⁸.

*** Katalyse durch Alkalimetalle**

Die Aktivierung des Amins mit Alkalimetallen erfolgt durch die Deprotonierung des Amines zu den entsprechenden Amiden. Dieses starke Nukleophil greift direkt am Alken an. Die elektrostatische Repulsion zwischen der negativen Ladung am Amid

und dem elektronenreichen π -System des Alkens ist in der Nähe des Alkalimetallions geschwächt. Die Bildung von Amid- Amin-Komplexen oder von Clustern $[\text{Li}_x(\text{NR}_2)_y(\text{HNR}_2)_z]$, die mehr als ein Lithiumkation enthalten, ist mit Lithium möglich. Mit der Addition von Tetramethyldiamine (TMDA), wird der Cluster destabilisiert und bildet einen TMDA-Lithium-Komplex⁶⁹. Damit ist der Lithiumamidkatalysator aktiviert (Abbildung 6.9).

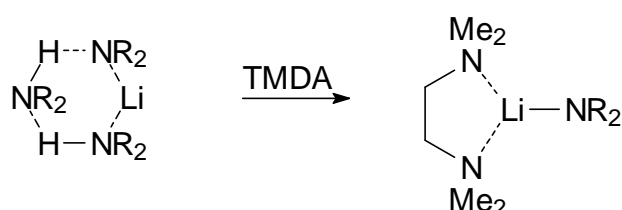


Abbildung 6.9: Aktivierung des Lithiumamidkatalysators durch TMDA.

Die katalysierte Hydroaminierung von Ethylen und Diethylamin zu Triethylamin mit verschiedenen Alkalimetallamiden (K-NH_2 , NaNH_2) hat Umsätze bei moderaten Temperaturen erzielt (70-90 °C). Lösungen von Caesium- und Rubidium-Amid in flüssigem Ammoniak haben bei der Hydroaminierung von Ethylen zu höheren Umsätzen geführt, da die Löslichkeit ihrer Amide in flüssigem Ammoniak größer ist als die der entsprechenden Natrium- oder Kaliumsalze⁷⁰.

Hat diese Reaktion ein Potenzial für eine industrielle Anwendung?

Die verschiedenen Untersuchungen zur Hydroaminierung von Olefinen als Aminsyntheseweg, ob mit Übergangsmetallen oder Alkalimetallen, haben vielversprechende Ergebnisse im Labormaßstab gezeigt. Für ein Scale-up zur industriellen Verwendung sind die Kosten für die Anlage, die Rohstoffe und des Katalysators wichtig ebenso wie die Ausbeute und die Selektivität der Reaktion, die Abfallmengen und zu berücksichtigenden Recycleströme, die für eine Prozessentwicklung berücksichtigt werden müssen. Da die Hydroaminierung zu 100 % atomeffizient ist und die Amine und Olefine vergleichbar billige Ausgangsstoffe sind, bleiben die Kosten für den Katalysator, die Anlage sowie deren Betriebskosten als wichtige Faktoren zur industriellen Realisierung der Hydroaminierung. Da die Preise der Lanthaniden- und Aktiniden- sowie die Übergangsmetall-Komplexe sehr hoch sind, bietet sich die Katalyse durch Alkalimetalle als realisierbares Verfahren an⁵⁹.

6.3.2.2 Heterogene Katalyse

Bereits in den 1980-er Jahren hat die BASF ein technisches Verfahren zur direkten Hydroaminierung von Isobuten mit Ammoniak zu ^tBu-Amin in der gas- oder überkritischen Phase entwickelt. Als Katalysatoren wurden verschiedene Zeolithe eingesetzt ⁷¹. Dabei erhielt man hohe Selektivitäten (bis zu 98 %), jedoch auf Kosten niedriger Umsätze (bis ca. 17 %). Die Umsetzung wurde bei einer Temperatur von 300 °C und einem Druck von 300 bar durchgeführt. Um höhere Ausbeuten bei guter Selektivität zu erhalten, wurde der Katalysator durch die Dotierung mit Übergangsmetallen (Mn, Fe, Mo, Cu, Zn) modifiziert. Dadurch wurde die Acidität der Katalysatoren erhöht und die bevorzugte Olefinprotonierung ermöglicht. Die Metallisierung der Zeolithe wird mittels Imprägnierung in einer wässrigen oder alkoholischen Lösung des Halogenids oder Nitrats der oben genannten Metalle erreicht. Das Problem der Verkokung des Katalysators wird durch die einfache Regenerierung bei 400-500 °C in einem Luft/N₂-Gemisch beseitigt. In überkritischem Ammoniak bekommt man weniger Verkokung, da unter diesen Bedingungen die verkokten Substanzen (meint Polymer- oder Dimerisierungsprodukte des Isobutens) in Ammoniak löslich sind. Das erhaltene Amin wird von den Nebenprodukten abgetrennt und in die nicht umgesetzten Edukte zurückgeführt.

Die Katalyse beruht auf der Fähigkeit des sauren Katalysators, die Olefine via Protonierung zu aktivieren. Das System neigt zur Erzeugung des stabilsten Carbokations (tertiäre>sekundäre>primäre). Dieses Carbokation reagiert mit dem Amin zum Alkylammoniumsalz, danach wird dieses zum Alkylamin deprotoniert und aus dem Katalysatorbett ausgetragen (Abbildung 6.10).

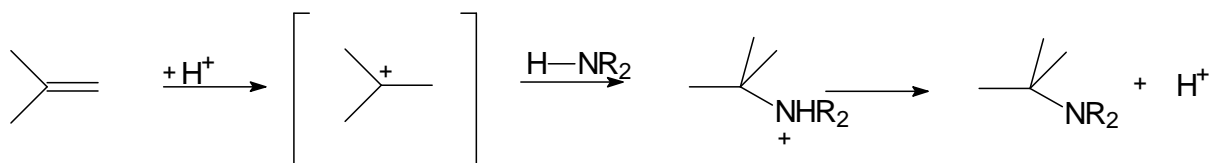


Abbildung 6.10: Zeolith-katalysierte Hydroaminierung von Isobuten.

6.4. Ergebnisse und Diskussion

6.4.1 Batchversuche

Die Batch-Versuche zur Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak wurden in einem Autoklaven (detaillierte Beschreibung der Apparatur siehe Kapitel 7 Seite 94) durchgeführt.

Die Batch-Experimente wurden in einem 5 ml-Autoklaven durchgeführt. Zuerst wurde Styrol und der Präkatalysator unter inerten Bedingungen in den Autoklaven eingegeben, dieser evakuiert und mit Argon befüllt, schließlich wurde Ammoniak in den Reaktor in der gewünschten Menge einkondensiert. Die Quantifizierung der Ammoniakmenge erfolgte durch Zudosierung über ein Ausgleichsgefäß. Der Reaktor wurde mit Hilfe eines Ofens extern beheizt.

Bei der stöchiometrischen Reaktion von LiNH_2 mit Styrol bei 60 °C in trockenem THF unter inerten Bedingungen hat Styrol keine Reaktivität gezeigt. Das Lithiumsalz war unlöslich in THF, oder die gewählte Reaktionstemperatur war zu niedrig, um die für die Reaktion aufzubringende Aktivierungsenergie zu überwinden. Es zeigte sich, dass drastischere Reaktionsbedingungen notwendig waren.

Zur Untersuchung der Hydroaminierung von Styrol mit Ammoniak wurden eine Reihe von Katalysatoren eingesetzt und auf Umsatz und Selektivität getestet. Danach wurde zur Untersuchung der durch Butyllithium katalysierten Hydroaminierung eine Versuchsreihe bei verschiedenen Drücken von 1 bis 240 bar (0,1 - 24 MPa) und verschiedenen Temperaturen von 60 bis 200 °C durchgeführt. Die ersten Untersuchungen mit LiNH_2 katalysierten Reaktionen wurden in einem Batch-Autoklaven mit 5 ml Füllmenge ausgeführt. Die Reaktionsbedingungen sowie die verschiedenen Katalysatoren zu Edukt Verhältnisse sind in AnhangTab. 9.1 gezeigt.

Ein Problem, welches bei der Hydroaminierung von Styrol auftreten kann, ist neben der Ausbildung isomerer Produkte auch die Polymerisation des Styrols selber. Um die Reaktion von Styrol mit sich selber zu unterdrücken, scheint der Ansatz, in sc NH_3 als Lösungsmittel zu arbeiten, Erfolg versprechend. Das im Überschuss vorliegende Solvens verdünnt das Styrol, und die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei Styrolmoleküle im Reaktor treffen, kann gering gehalten werden. Durch die Wahl eines stark basischen Katalysators kann der Mechanismus der Ammoniakaddition an

die Doppelbindung des Styrols derart beeinflusst werden, dass als primäres Hydroaminierungsprodukt hauptsächlich 2-Phenylethylamin gebildet wird.

Diskussion:

Die Ergebnisse sind im Anhang zu sehen in der Tabelle 9.1. Bemerkenswerte Umsätze bei der Hydroaminierung wurden nur mit wenigen Katalysatoren erzielt, da sowohl Ammoniak als auch Styrol schwer zu aktivieren sind. Im Styrol ist die Doppelbindung aufgrund der Elektronen-Konjugation mit dem Phenylring stabilisiert. Ammoniak selber ist im Vergleich zu sekundären Aminen ein schlechtes Nukleophil und kann darüber hinaus auch als stabilisierender Ligand wirken.

Bei der Katalyse mit dem Rhodiumkomplex wurde kein Umsatz zu Hydroaminierungsprodukten festgestellt. Wahrscheinlich hat sich ein stabiler $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_n]$ -Komplex gebildet. Ammoniak ist ein guter Ligand für Übergangsmetallkomplexfragmente. Einige dieser Komplexe konnten als stabile Verbindungen isoliert werden⁷².

Die Katalyse mit metallischem Natrium als Präkatalysator hat zwar eine hohe Selektivität für das anti-Markovnikov Produkt gezeigt, allerdings waren die Umsätze sehr niedrig (8 %).

Butyllithium als Präkatalysator zeigt erhöhte Umsätze, allerdings erreicht die Ausbeute zu Phenylethylamin nur 3 bis 16 %. Es fanden überwiegend Nebenreaktionen statt, hauptsächlich die Alkylierung von Styrol (19 bis 37 %). Daneben wurde auch die Oligomerisierung und die Polymerisierung des Styrols beobachtet (Abbildung 6.11, 6.12).

Bei der mit BuLi katalysierten Reaktion (154°C und 140 bar) betrug die Ausbeute an 2-Phenylethylamin 16 % (Versuch 10), unter identischen Bedingungen hat die durch LiNH_2 -katalysierte Hydroaminierung 38 % Ausbeute an 2-Phenylethylamin ergeben (Versuch 18). Die Selektivität zum Hauptprodukt hat sich in diesem Fall verdoppelt. Die Oligomerisierung oder die Polymerisierung von Styrol war allerdings zum großen Teil beobachtbar, die wahrscheinlich während der Aufheiz- und Abkühl-Phase im

Reaktor auftraten, da dabei das Phasenverhalten im Reaktor als nicht homogen angenommen werden musste.

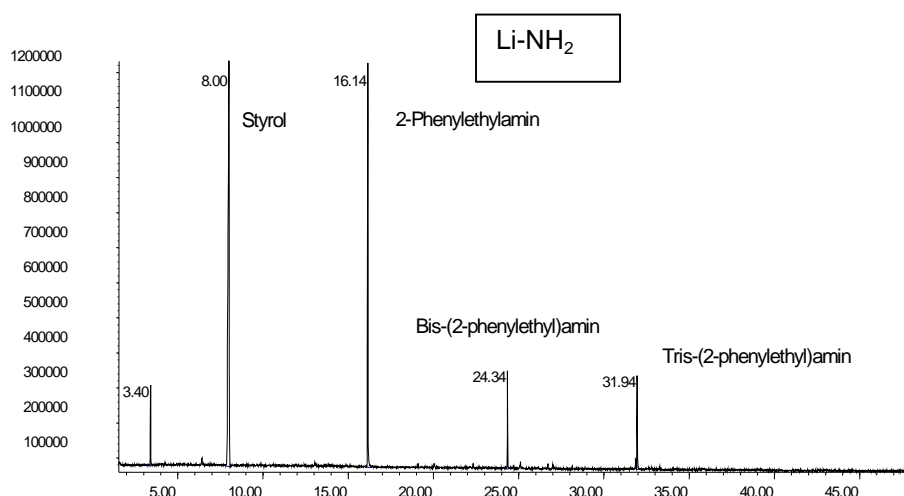


Abbildung 6.11 a): GC einer LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol bei 170 °C und 160 bar nach einer Reaktionszeit von 2 h.

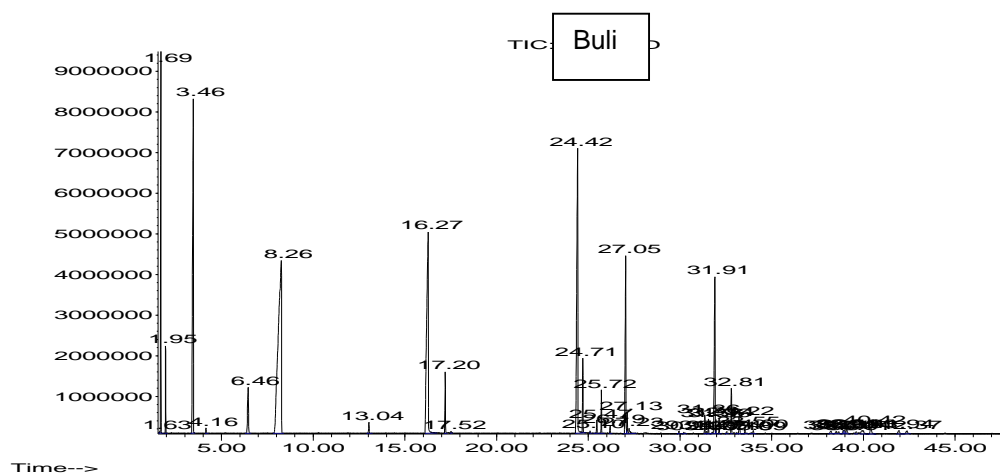


Abbildung 6.11 b): GC einer BuLi -katalysierten Hydroaminierung von Styrol bei 170 °C und 160 bar nach einer Reaktionszeit von 2h.

Die Verwendung von LiNH_2 als Katalysator ist der gegenüber der BuLi -katalysierten Reaktion vorzuziehen (Abbildung. 6.11). Bei der BuLi -katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak fanden vermehrt Nebenreaktionen statt wie die Dimerisierung oder Oligomerisierung von Styrol, Hydrierung oder Alkylierungsreaktionen am Styrol aber auch Produktbildung, die aus C-C- oder C-H-Bindungsbrüchen und Neubildungen resultieren (Abbildung. 6.11 und 6.12.a).

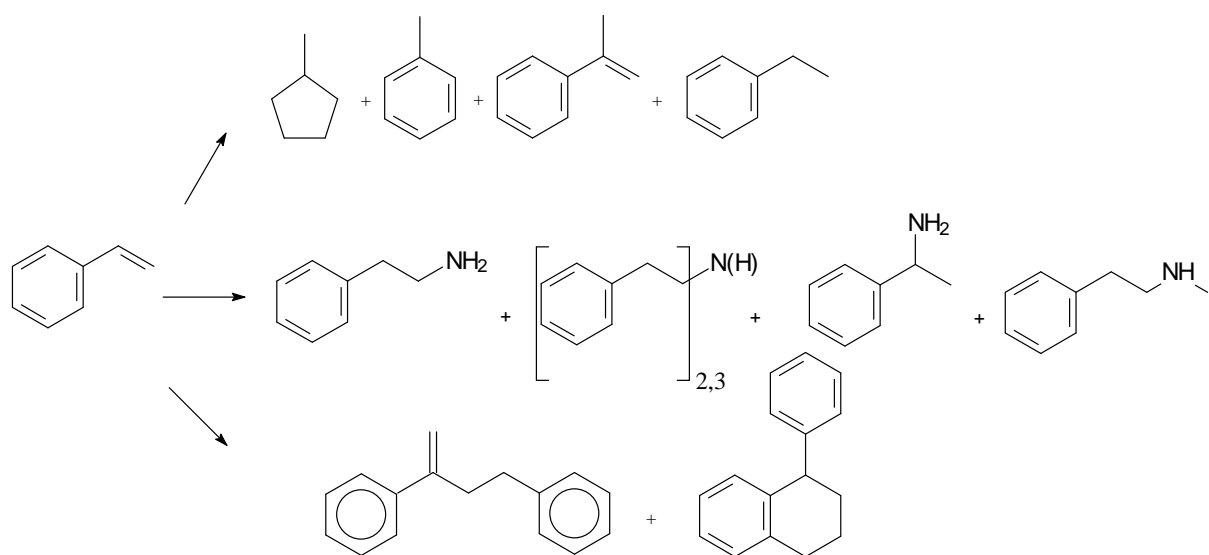


Abbildung 6.12.a: Via GC-MS identifizierte Reaktionsprodukte bei der BuLi-katalysierten Hydroaminierung von Styrol.

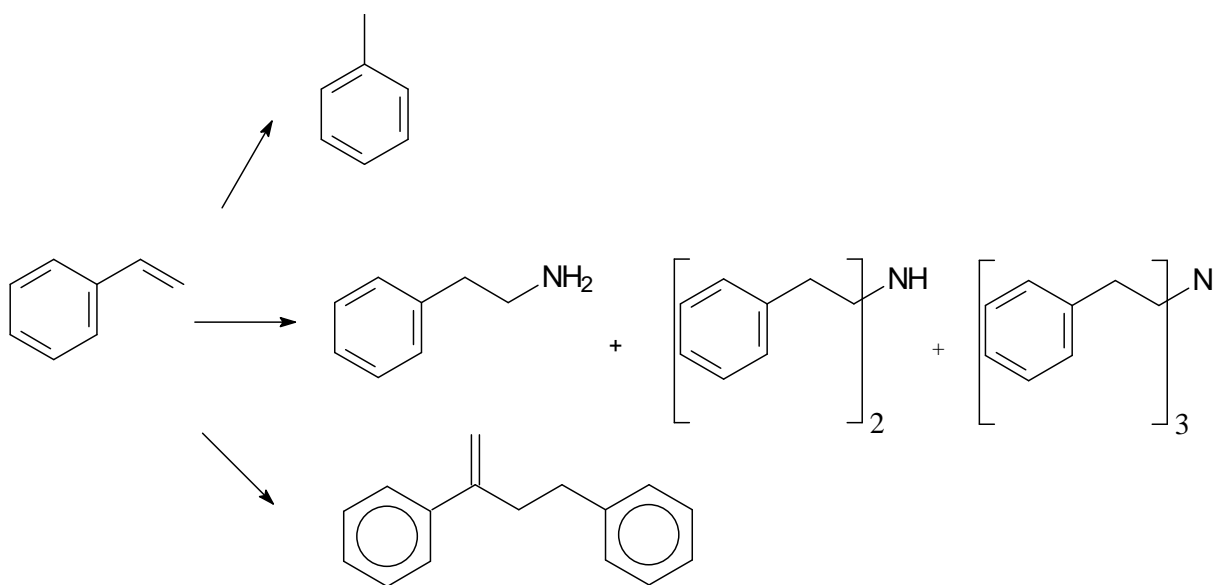


Abbildung 6.12 b): Durch GC-MS identifizierte Reaktionsprodukte bei LiNH_2 -katalysierte-Hydroaminierung

Die Ergebnisse aus den Experimenten zur LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak ergaben, dass Selektivitäten (bezogen auf Umsatz) für 2-Phenylethylamin in den Batchexperimenten bis zu 74 %, für Bis-(2-phenylethyl)amin bis zu 40 % betrugen. Wichtig scheint eine Reaktionsführung im Temperaturintervall von 130 – 200 °C und im Druckbereich von 120 - 180 bar, d.h. der Ammoniak liegt unter überkritischen Bedingungen im Autoklav vor.

Die Selektivität bezüglich 2-Phenylethylamin bei der LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol wird durch niedrige Umsätze positiv beeinflusst im Vergleich zu Reaktionen, die zu vollständigem Umsatz gefahren werden (Tabelle 9.1). Die Verwendung von LiNH_2 als Katalysator unterdrückt Nebenreaktionen, die durch die Gegenwart einer organischen Alkylolithiumverbindung wie BuLi vermittelt werden können. Dementsprechend zeigt das GC einer LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol bei 170 °C und 160 bar nach einer Reaktionszeit von 2h neben nicht umgesetztem Styrol hauptsächlich Produkte, welche aus der Hydroaminierung von Styrol oder den daraus folgenden Reaktionen resultieren (Abbildung. 6.11 und 6.12).

Um Reaktionen zu unterdrücken, die während der Aufheizphase des Reaktors im nicht homogenen Bereich der Reaktionsmischung stattfanden, wurden Autoklavenexperimente durchgeführt, bei denen die Reaktion erst durch Zugabe des Substrats gestartet wurde, nachdem der Autoklav schon Reaktionsbedingungen erreicht hatte. So konnten auch Reaktionen identifiziert werden, die im wesentlichen während dieser Phasen auftraten. Als Lösung für dieses Problem hat sich die Verwendung der Injektionspumpe vorteilhaft gezeigt. Die Arbeiten mit der Injektionspumpe wurden in einem Autoklaven mit 20 ml Volumen durchgeführt. Die Menge von Styrol wurde erst in das System eingebracht, nachdem der im Reaktor befindliche Ammoniak seinen kritischen Punkt erreicht hatte. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen eine Verbesserung bezüglich der Bildung des primärenamins von 15 % (Versuch 11, Tabelle 9.1) bis 26% (Versuch 15, Tabelle 9.1), auch die Alkylierungsreaktionen sowie die Polymerisierung wurden unterdrückt.

Wegen der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Katalysators, besonders wenn nur kleine Mengen eingesetzt wurden, war der Katalysator teilweise nicht reaktiv im System aufgrund stattgefundener Hydrolyse und der damit verbundenen Bildung von LiOH . Deswegen wurden Experimente durchgeführt, bei denen der Katalysator im System in-situ generiert wurde, indem das Butyllithium als Präkatalysator in das System eingebracht wurde.

Diese in-situ-Experimente haben die höchsten Ausbeuten zu 2-Phenylethylamin gezeigt (Versuch 22, Tabelle 9.1) 60 %, mit 74 % Selektivität.

Aus den Batchexperimenten geht hervor, dass die Hydroaminierung von Styrol mit Ammoniak machbar ist, die Arbeit mit dem Batch-System hat viele Informationen über die Reaktion geliefert, aber auch Schwächen an manchen Stellen aufgezeigt.

Zusätzlich zu den aufgeführten Problemen kamen auch welche technischer Natur hinzu, die aus dem apparativen Aufbau heraus resultierten. Die Totvolumina der Leitungen haben auch einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbeuten zu 2-Phenylethylamin gehabt, da die Leitungen, die sich außerhalb des Reaktors befinden und ein Drittel des Gesamtvolumens ausmachen, nicht isoliert sind.

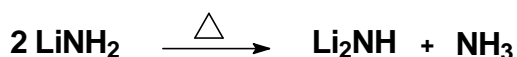
Der Aufbau des Reaktors bewirkt ein Reaktionsvolumen von 5 ml, während das Totvolumen 3 ml beträgt. Der Anteil des Totvolumens bezogen auf das Gesamtvolumen ist 37 %. Daher ist zu erwarten, dass dadurch Teile des Reaktorinhalts mit steigender Temperatur in Hohlräume gedrängt werden; es kann zur Abreicherung von flüchtigen Bestandteilen kommen. Dies kann letztendlich dazu führen, dass niemals komplette Umsätze erzielt werden, weil sich Teile des flüchtigen Styrols nicht im Reaktor selber befinden und daher auch keinen Kontakt mit dem Katalysator aufweisen.

Wegen der kleinen Mengen von Substrat konnten Teile des Reaktionsgemischs nach der Reaktion durch Entspannung des Systems verloren werden, was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erschwert hat.

6.4.1 Deaktivierung des Katalysators

Anhand der Ergebnisse aus den Batch-Experimenten (Tabelle 6.2) wurde festgestellt, dass auch nach 24 Stunden Reaktionszeit die Umsätze nicht komplett waren.

Dies kann einmal durch die schon beschriebenen Effekte der Totvolumina erklärt werden, es könnte aber auch ein Hinweis auf eine Deaktivierung des Katalysators sein. So kann thermische Zersetzung des Lithiumamids auch bei einem Überschuss Ammoniak durch die folgende Gleichung beschrieben werden^{73, 74}.



Das gebildete Li₂NH ist in seiner Struktur viel mehr ein rein anorganisches Salz als LiNH₂ und als solches im Reaktionssystem noch unlöslicher als LiNH₂ selber und kann dadurch dem System entzogen werden.

Um die Summe all dieser Probleme besser in den Griff zu bekommen, und den Einfluss der Verweilzeit auf die Produktzusammensetzung untersuchen zu können, wurde in der Folge ein Reaktor aufgebaut, der eine kontinuierliche Reaktionsführung für die Hydroaminierung von Styrol erlaubt.

6.4.2 Mechanismus der LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol

Nichtsdestotrotz haben die Ergebnisse aus den Batch-Experimenten zur LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol doch Einblicke in die während der Umsetzung ablaufenden Reaktionen im Detail gegeben, so dass es möglich war, für die Summe aller ablaufenden „Elementarschritte“ einen Reaktionsmechanismus zu formulieren (Abbildung 6.13).

Basierend auf den Ergebnissen kann LiNH_2 als Katalysator angenommen werden. Es ist dabei unerheblich, ob LiNH_2 selbst in der Form als Katalysator eingesetzt wurde oder ob es in-situ durch Deprotonierung von Ammoniak mit BuLi erzeugt wurde. LiNH_2 als starkes Nukleophil kann sich an Styrol addieren und bildet dann nach Tautomerisierung das Lithiumsalz von 2-Phenylethylamin. Allerdings ist die Aktivierungsenergie für diesen Schritt hoch wegen der unfavorisierten Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und dem im π -System der Doppelbindung des Styrols⁶⁹. Das Lithiumsalz von 2-Phenylethylamin ist sehr reaktiv und bildet nach Protonierung durch das Lösungsmittel Ammoniak reversibel das Produkt 2-Phenylethylamin und LiNH_2 als Katalysator⁵⁹ (Abb. 6.13 a).

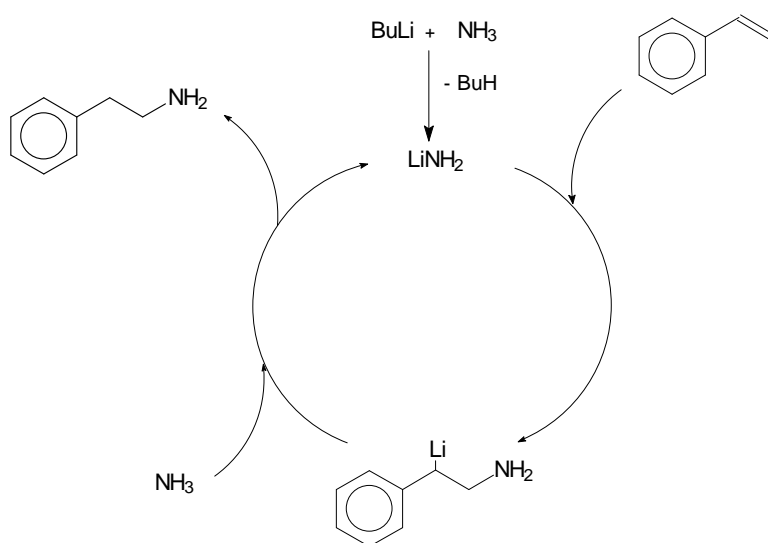


Abbildung 6.13 a: Katalysezyklus der basenkatalysierten Hydroaminierung von Styrol mit Ammoniak zu PEA.

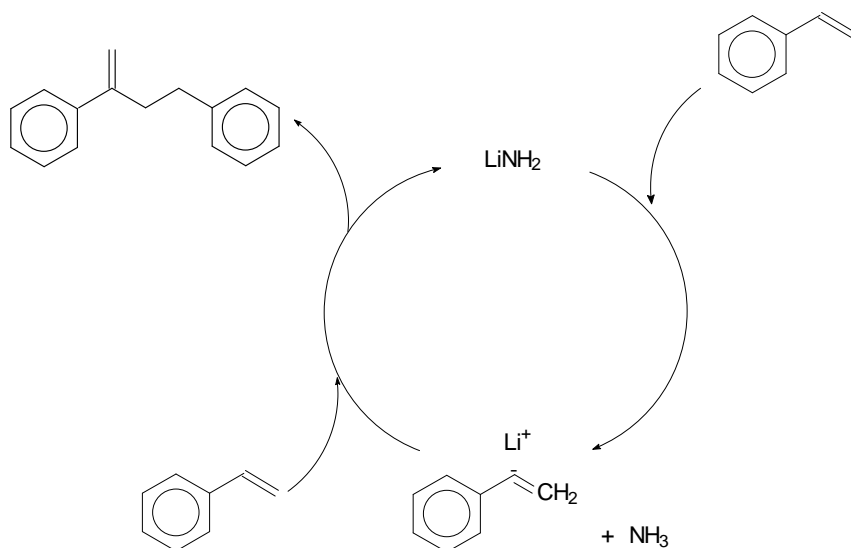


Abbildung 6.13 b: Katalysezyklus der Nebenreaktion der Hydroaminierung von Styrol mit Ammoniak.

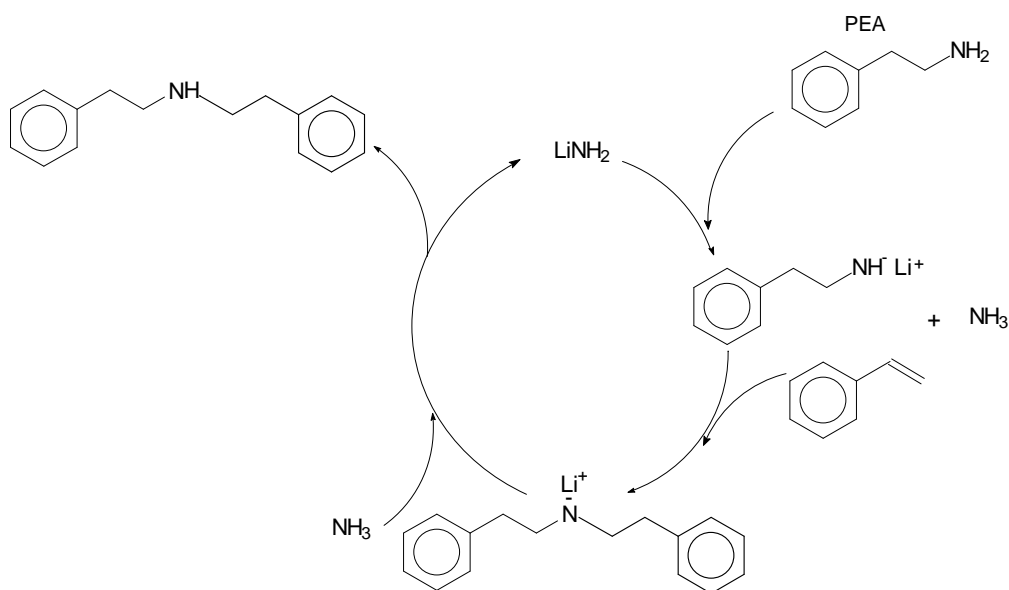


Abbildung 6.13 c: Katalysezyklus der Folgereaktion der Hydromaminierung von Styrol mit Ammoniak.

Der Reaktionsmechanismus erklärt auch die Bildung der Nebenprodukte: LiNH_2 selber kann als starke Base auch Styrol deprotonieren und ein Carbanion erzeugen, welches sich dann an ein anderes Styrolmolekül anlagert. Das ist gleichbedeutend mit dem Beginn einer anionisch initialisierten Oligo- oder Polymerisierung von Styrol (Abb.6.13 b). Außerdem kann sich das Lithiumsalz von 2-Phenylethylamin, welches

intermediär gebildet wird oder durch Deprotonierung von 2-Phenylethylamin mit LiNH_2 , an ein weiteres Styrolmolekül addieren, woraus dann die Bildung von Bis-(2-Phenylethyl)-amin oder in der Folge auch Tris-(2-Phenylethyl)-amin resultiert (Abb.6.13 c).

Bestimmte Elementarschritte dieses Mechanismus erlauben, auf sie Einfluss zu nehmen: eine niedrige Styrolkonzentration selber wird dazu führen, dass alle Folgereaktionen, an denen Styrol beteiligt ist, die Oligo- bzw. Polymerisierung von Styrol aber auch die Bildung der Amine herabgesetzt werden können. Insofern erklärt der Mechanismus das erhaltene Produktspektrum aus den Batch-Experimenten sehr gut und beschreibt auch den Einfluss von Ammoniak als Solvens und Reaktant im System.

6.5 Kontinuierliche Versuche

Die durchgeführten Experimente im Batch-Autoklaven zur LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol haben die prinzipielle Durchführbarkeit der Reaktion aber auch eine ganze Reihe von möglichen auftretenden Problemen aufgezeigt:

- Das nicht-homogene Phasenverhalten während der Abkühl- und Aufheizphase favorisiert Nebenreaktionen.
- kleine Schwankungen in der Dosierung von Ammoniak in das System verursachen großen Folgen (p, Dichte, Änderung der physikochemischen Eigenschaften)
- relative Totvolumina durch nicht isolierte Leitungen, Abreicherung flüchtiger Komponenten in nicht beheizten Bereichen des Reaktionssystems
- Verluste aus dem Reaktionsgemisch durch Entspannung des Systems nach der Reaktion
- hohe Empfindlichkeit des Katalysators, klein Mengen von Luft/Wasser deaktivieren LiNH_2
- keine Möglichkeit, Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion durchzuführen

Die Summe all dieser Probleme hat uns motiviert, eine Anlage zu konzipieren und aufzubauen, die die Durchführung der Reaktion im kontinuierlichen Betrieb ermöglicht, wodurch eine ganze Reihe der o.g. Probleme minimiert werden können.

6.5.1 Konzipierung der kontinuierlichen Anlage

Aufgrund der technischen und chemischen Probleme im System und besonders mit dem Katalysator verlief die Realisierung der kontinuierlichen Anlage zur LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol über verschiedene Stadien. Im Folgenden sind die Probleme in der Realisierung der Apparatur und die angewandten Lösungsansätze geschildert.

***Lithiumamid als feste Phase im Reaktor**

Da LiNH_2 sich sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Ammoniak selber sehr schlecht löst, wurde es anfangs als feste Katalysatorphase in einem kontinuierlich arbeitenden senkrecht montierten Rohrreaktor eingesetzt. Der Reaktor wird von der mobilen Phase von unten durchströmt, diese passiert einen Siebeinsatz, auf dem der Katalysator liegt, anschließend die Katalysatorphase, um dann durch einen Filter und einen Kühler zum Druckhalteventil und schließlich zum Auslassgefäß zu gelangen, in dem die nicht flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches gesammelt werden.

Bei dieser Reaktoranordnung führte Verstopfung im Reaktor zum Abbruch der Experimente.

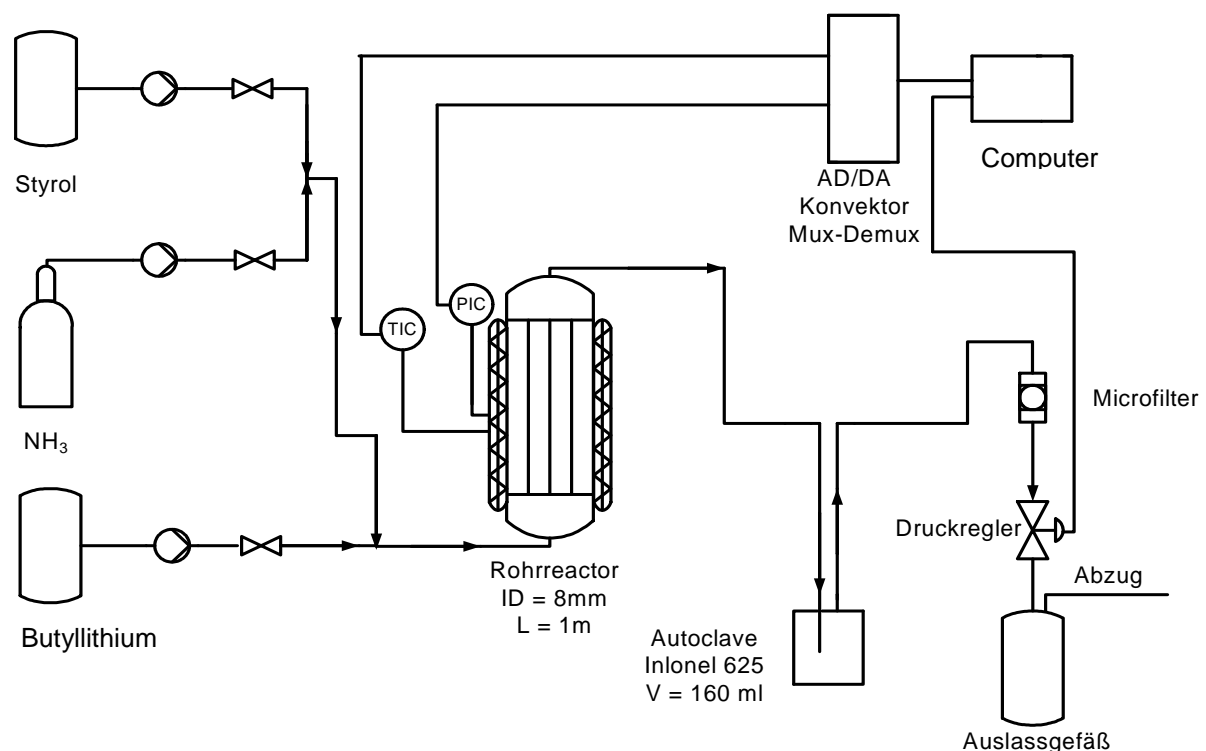


Abbildung 6.14 a): Schematische Darstellung der Apparatur zur kontinuierlichen Hydroaminierung von Styrol mit LiNH_2 als Festbett-Katalysator.

***Immobilisierung des Katalysators in einer ionischen Flüssigkeit**

Unter Beibehaltung des Reaktorkonzepts ergab sich die Möglichkeit, die starke Agglomeration des Katalysators, die zur Verstopfung des Reaktors geführt hatte, dadurch zu verhindern, dass dieser in einer ionischen Flüssigkeit gelöst im Reaktor immobilisiert wird.

Was ist eine ionische Flüssigkeit?

Ionische Flüssigkeiten sind generell Salze, deren Schmelzpunkte aufgrund ihrer Zusammensetzung unterhalb von 100 °C liegen. Dies und auch ihre chemischen und physikochemischen Eigenschaften werden durch geeignete Kombinationen von organischen und/oder anorganischen Anionen und Kationen erreicht⁷⁵⁻⁷⁶. Sie zeigen keinen messbaren Dampfdruck und verfügen über sehr gute Lösungseigenschaften für Salze wie z.B. LiNH_2 .

Die ionische Flüssigkeit, die eingesetzt wurde, sollte folgende Anforderungen erfüllen: sie musste gegen LiNH_2 chemisch resistent und unter den dann im Reaktor herrschenden Reaktionsbedingungen flüssig sein. Sowohl Imidazolium-basierende als auch Pyridium-basierende ionische Flüssigkeiten erfüllten die Anforderung der chemischen Resistenz nicht, was experimentell nachgewiesen wurde. Als ionische Flüssigkeiten der Wahl erwiesen sich Tetrabutylammonium- oder Tetrahexylammonium- Chlorid bzw. Bromid, welche wasserfrei LiNH_2 nach Erhitzen klar auflösten, beim Abkühlen auf Raumtemperatur aber erstarrten. Entsprechend diesem Ansatz wurden diese Systeme auch in den Batch-Experimenten getestet (Tabelle. 9.1) und zeigten Umsätze von 60-70 % bei 2-Phenylethylamin-Selektivitäten von bis zu 60%.

Für die Durchführung der Experimente unter kontinuierlichen Bedingungen wurde LiNH_2 in Tetrabutylammoniumchlorid gelöst in den Reaktor eingefüllt, so dass die Füllhöhe des Reaktors 50 % betrug. Nach Beendigung der Experimente wurde GC-MS-analytisch nachgewiesen, dass die Umsätze sehr gering waren und die ionische Flüssigkeit nicht stationär im Reaktor verblieben war: im Produktgemisch konnten die Ammoniumsalze nachgewiesen werden. Nach drei Versuchen fand keine Hydroaminierung von Styrol mehr statt, da sowohl der Katalysator als auch ionische Flüssigkeit nicht mehr im Reaktor vorhanden waren.

***Verwendung von Butyllithium als Präkatalysator**

Da die Ansätze, LiNH_2 selber als Katalysator im Reaktor einzusetzen oder LiNH_2 gelöst in einer ionischen Flüssigkeit als Katalysator in den Reaktor zu verbringen, nicht praktikabel waren, ergab sich nur noch die Möglichkeit, LiNH_2 als Katalysator im Reaktor in-situ zu erzeugen, so dass es immer in ausreichenden Mengen als Katalysator zur Verfügung stehen sollte. Dies sollte dadurch erreicht werden, dass BuLi als Hexanlösung mit in den Reaktor gefördert wurde, aus welchem sich dann durch Reaktion mit Ammoniak LiNH_2 bilden würde.

Die direkte Förderung von BuLi, gelöst in Hexan, war technisch anspruchsvoll wegen seiner Aggressivität gegenüber den Dichtungsmaterialien in den Pumpen, den Ventilen und dem Druckhalteventil. Nur Teflondichtungen haben sich resistent gezeigt.

Reaktionstechnisch ergaben sich Probleme mit dem in-situ gebildeten LiNH_2 , welches sich absetzt und Verstopfungen des Systems bewirken kann. Entsprechend haben sich Lithiumsalze im Druckregler unter der Nadel, die den Fluss regelt, abgesetzt, was zu Undichtigkeiten und einem Verlust der Druckregulierbarkeit führte. Um das Druckhalteventil zu schonen, wurde ein Phasentrenner eingebaut, in dem sich die gebildeten Lithiumsalze abscheiden konnten und der den Einsatz eines Kühlers überflüssig machte.

Im Phasentrenner waren drei Phasen zu identifizieren:

- Festphase: Lithiumsalze
- Organische Phase: Hexan, Styrol, Amin
- Ammoniakphase: Amin, Ammoniak

Damit wurde der größte Teil des LiNH_2 und anderer Lithiumsalze im Phasentrenner abgeschieden; die kleine Menge, die sich nicht abgetrennt hatte, wurde durch einen eingesetzten Filter vor dem Tescom-Druckregler zurückgehalten. Nach diesen Änderungen war das System technisch funktionsfähig, der Reaktor wurde in einer schrägen Position eingebaut, um die Fließeigenschaften zu verbessern

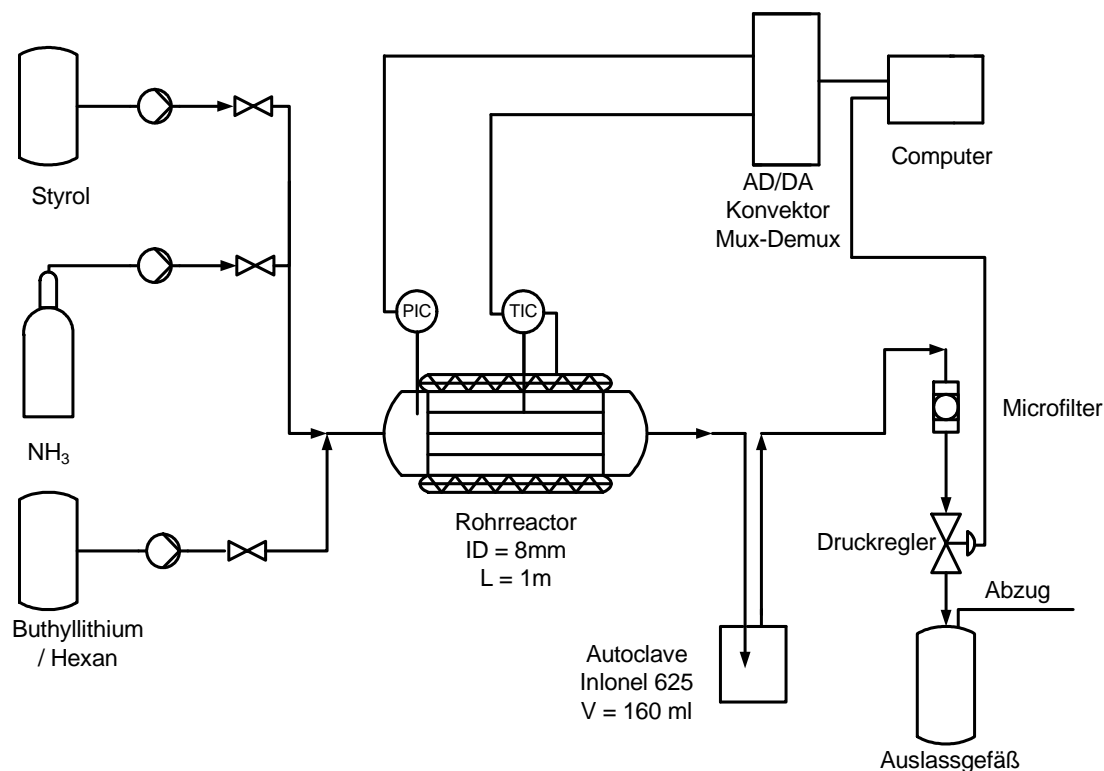


Abbildung. 6.14 b): Schematische Darstellung der Apparatur zur kontinuierlichen Hydroaminierung von Styrol mit BuLi, gelöst in Hexan, als Prä-Katalysator.

6.5.2 Versuchsprogramm für die Hydroaminierung von Styrol

Die Versuche wurde im Rahmen eines Versuchsprogramms durchgeführt, welches eine Vergleichbarkeit der einzelnen Versuche untereinander gewährleisten sollte. Das Versuchsprogramm deckt einen möglichst großen aber mit der Apparatur realisierbaren Parameterbereich ab, um Abhängigkeiten von Umsatz und Selektivität von den einzelnen Parametern sichtbar machen zu können.

Als Test wurde zunächst Styrol mit Ammoniak unter verschiedenen Reaktionsbedingungen in den Reaktor gefördert, wobei jedoch praktisch keine Umsätze beobachtet wurden. Auch Oligo- bzw. Polymerisation wurde praktisch nicht beobachtet.

Die LiNH_2 -katalysierte Hydroaminierung von Styrol mit Ammoniak wurde unter nahe- und überkritischen Bedingungen des Ammoniaks untersucht. Die Untersuchungen wurden in mehrere Reihen aufgeteilt. Innerhalb der einzelnen Reihe wurde ein einzelner Parameter variiert (primärer Variationsparameter). Zwischen den Reihen wurde jeweils ein anderer Parameter geändert, mit Veränderung des primären Variationsparameters. Die nicht variierten Parameter wurden auf Standardwerten konstant gehalten, wie die Mengen von Styrol und Butyllithium.

Bei den Untersuchungen einer Versuchsreihe wurde zuerst der primäre Parameter variiert z. B. die Temperatur, danach der sekundäre Parameter z. B. der Druck verändert dann erneut die primäre Variation durchgeführt. Die variierten Parameter sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

Tabelle 6.1: Übersicht der Versuchsparameter für die Hydroaminierung des Styrols.

Parameter	Variation
T / °C	120, 140, 160
p / bar	120, 140, 200
NH ₃ Fluß (ml/min)	2,5; 3,5; 4; 4,5; 5
Styrol/BuLi (mol/mol)	~ 33

Das Versuchsprogramm wurde für die Untersuchungen zur LiNH₂-katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak wie folgt gestaltet. In der Temperaturreihe wurden Experimente bei jeweils 120, 140 und 160 °C bei Druckvariationen von 120, 140 und 200 bar und vier verschiedenen Flüssen von Ammoniak und einem konstanten Styrol/Butyllithium- Molverhältnis von etwa 33 durchgeführt (Styrol: 0.5 ml/min zu BuLi-Lösung: 1 ml/min bei c(BuLi) = 0.145 mmol/ml, Tabelle 6.1).

Die Reaktionen wurden jeweils über einen Zeitraum von mehreren Stunden durchgeführt, um Mengen zu erhalten, deren Zusammensetzung hinterher auch repräsentativ für das Gesamtsystem ist.

Zur Durchführung wurde im Reaktor zunächst der gewünschte, konstante Ammoniakfluss eingestellt und der Reaktor dabei auf Reaktionsbedingungen gebracht (p, T). Anschließend wurde durch Förderung der BuLi-Lösung die Konditionierung des Reaktors mit LiNH₂ erreicht und schließlich die Reaktion durch Beginn der Zugabe von Styrol gestartet. Über mehrere Stunden (2-6 h) wurden die Reaktionsträger im Auslassgefäß gesammelt, nach dem Abkühlen und Nachspülen des Reaktors mit Ammoniak mit den im Phasentrenner nach der Reaktion vorhandenen Produkten vereinigt, und diese nach Homogenisierung dann via GC/GC-MS analysiert. Das Sammeln von Effluat über mehrere Stunden und die Vereinigung mit dem Inhalt des Phasentrenners sowie die anschließende Homogenisierung sind deshalb unerlässlich, weil das Phasenverhalten auch der organischen Produkte untereinander nach der Reaktion nicht in allen Fällen homogen ist, von der Existenz einer flüssigen Ammoniakphase ganz zu schweigen.

Als Hauptprodukt aus diesen Umsetzungen wurde 2-Phenylethylamin nachgewiesen. Außerdem fanden sich in der Flüssigphase Bis-Phenylethylamin und Oligomere des Styrols in sehr kleinen Mengen. Deswegen wurde hauptsächlich das primäre und sekundäre Amin quantifiziert. Die Gasphase wurde nicht analysiert, weil sie praktisch nur aus Ammoniak bestand.

6.5.3 Bestimmung des Opaleszenz-Punktes

***Was ist Opaleszenz?**

Kritische Opaleszenz wird ein Phänomen genannt, das in Fluiden beim kritischen Punkt auftritt. Teile des Fluids wechseln ständig zwischen flüssigem und gasförmigem Zustand hin und her und erzeugen dabei Strukturen, die umso größer sein können, je näher das System am kritischen Punkt ist. Bei diesen gebildeten Strukturen finden sich auch welche in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts. Aufgrund des vorhandenen Dichteunterschieds streuen die Phasengrenzflächen das Licht und das Fluid wird trübe, was sich visuell verfolgen lässt⁷⁷⁻⁷⁸.

***Opaleszenz-Untersuchungen zur Hydroaminierung von Styrol in sc NH₃**

Opaleszenz-Untersuchungen ermöglichen die Kontrolle der Homogenität eines realen Systems, das aus mehreren Komponenten besteht. So kann das Phasenverhalten unter Reaktionsbedingungen beobachtet werden.

Im Falle der hier vorgestellten LiNH₂-katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak besteht das System unter Reaktionsbedingungen aus einer komplexen Mischung mehrerer Komponenten, die sich umsatzabhängig ändert: LiNH₂, Hexan (als Lösungsmittel für BuLi), Butan (aus der Reaktion von BuLi mit Ammoniak), Ammoniak, Styrol, 2-Phenylethylamin, Bis-2-Phenylethylamin, Oligomere des Styrols. Diese Mischung vieler Komponenten machte die Durchführung von Opaleszenz-Untersuchungen notwendig, da nur so das Phasenverhalten des Gesamtsystems unter Reaktionsbedingungen abgeschätzt werden konnte. Sollten sich aber im Reaktor unter Reaktionsbedingungen mehrere Phasen befinden, können kaum mehr aussagekräftige Prognosen über Reaktionsverlauf und Umsatz getroffen werden, da dann nicht klar ist, welche Komponente sich zu welchem Anteil in welcher Phase befindet und wo welche Reaktion abläuft. Das System lässt sich nur noch rein phänomenologisch beschreiben.

Entsprechend diesen Voraussetzungen wurden die Opaleszenz-Untersuchungen in einem 30 ml-Reaktor durchgeführt, der mit einem Substanzgemischen derart befüllt wurde, dass die Mischungsverhältnisse die Reaktionsbedingungen im Reaktor dann auch simulieren (Tabelle 6.1 und 6.2). Auf die Zugabe von BuLi wurde verzichtet, um keine Reaktion zu initiieren. Auf die Zugabe von Butan wurde verzichtet, weil es sehr wenig ist und durch Hexan dann im System mit beschrieben werden sollte.

Dementsprechend wurden ausschließlich binäre sowie ternäre und quaternäre Mischungen der in der Tabelle 6.2 aufgeführten Substanzen mit verschiedenen Anteilen vermessen. Die initiale Menge des Ammoniaks betrug in jeder Mischung 6 ml, der Opaleszenzpunkt (Temperatur, Druck) wurde vermessen, danach wurde die Ammoniakmenge erhöht, der Opaleszenzpunkt neu vermessen, die Ammoniakmenge erhöht, der Opaleszenzpunkt neu vermessen, usw... , bis die Sichtzelle halb gefüllt war (15 ml). Bei höheren Füllständen der Sichtzelle ließ sich der Opaleszenzpunkt visuell nicht mehr verfolgen.

Tabelle 6.2: Untersuchte Mischungen

Mischungen	V (Styrol) / ml	V (2-PEA) / ml	V (Hexan) / ml
1	0	0	3
2	1,1	0	2,2
3	1,3	0	2,6
4	1,5	0	3
5	0,65	0,65	2,2

Die Opaleszenzuntersuchungen der in den Tabelle 6.2 beschriebenen Mischungen ergaben in allen Fällen eine nur geringe Abweichung vom kritischen Punkt des Ammoniaks. Das bedeutet, dass das System bei solchen Zusammensetzungen (Tabelle. 6.2) unter Reaktionsbedingungen einphasig ist. Die durchzuführenden Untersuchungen zur Hydroaminierung von Styrol verlaufen unter den ausgewählten Reaktionsbedingungen ($T = 140, 160\text{ °C}$; $p = 120, 140, 200\text{ bar}$) in einer Phase mit Ausnahme bei 120 °C , wo mehrere Phasen auftreten können. Die Opaleszenzpunkte einer Mischung aus 3 ml Hexan in 6 bis 12 ml Ammoniak zeigen, dass diese Mischungen oberhalb etwa 107 bar und 126 °C einphasig vorliegen (Abbildung 6.15) und das unterhalb des kritischen Punktes von Ammoniak ($113,5\text{ bar}$, $132,4\text{ °C}$). Die

Zumischung von bis zu 30 Vol% Hexan zu Ammoniak führt also nicht dazu, dass das System in dem hier untersuchten Bereich mehrphasig wird. Homogenität wird sogar unter mildereren Bedingungen erreicht als für reinen Ammoniak.

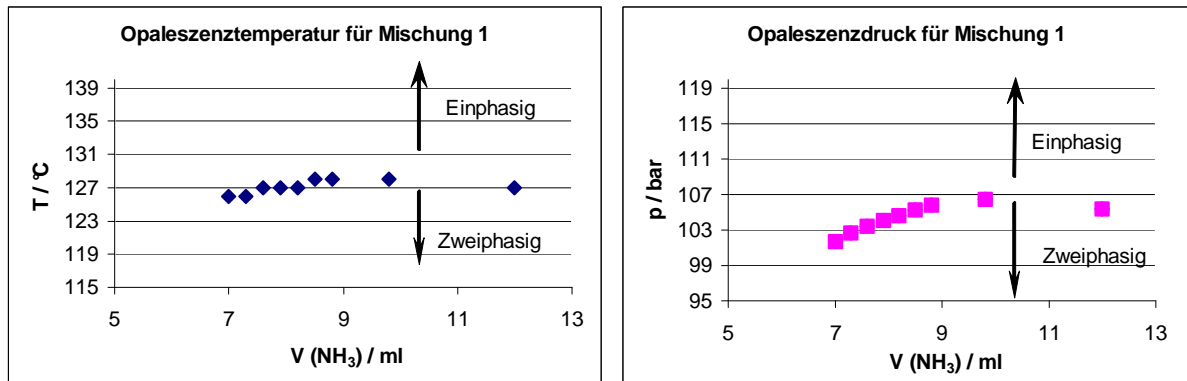


Abbildung 6.15: Opaleszenzpunkte in Mischungen aus (3 ml Hexan und Ammoniak).

Für die Hydroaminierung von Styrol ist natürlich ein System realistischer, in dem auch Styrol selber vorkommt. Deshalb wurde eine Mischung bestehend aus 2,2 ml Hexan und 1,1 ml Styrol angesetzt und ihr Opaleszenzpunkt für zudosierte Ammoniakmengen von 6 bis 10 ml untersucht. Bei geringen Ammoniakmengen (6,6 ml, 66 Vol-%) beobachtet man den Opaleszenzpunkt der Mischung bei 114 bar und 144 $^\circ\text{C}$. Eine Erhöhung des Ammoniakmenge auf 72,5 Vol-% bewirkt eine Erniedrigung des Opaleszenzpunkts auf 110,5 bar und 134 $^\circ\text{C}$ (Abbildung. 6.16).

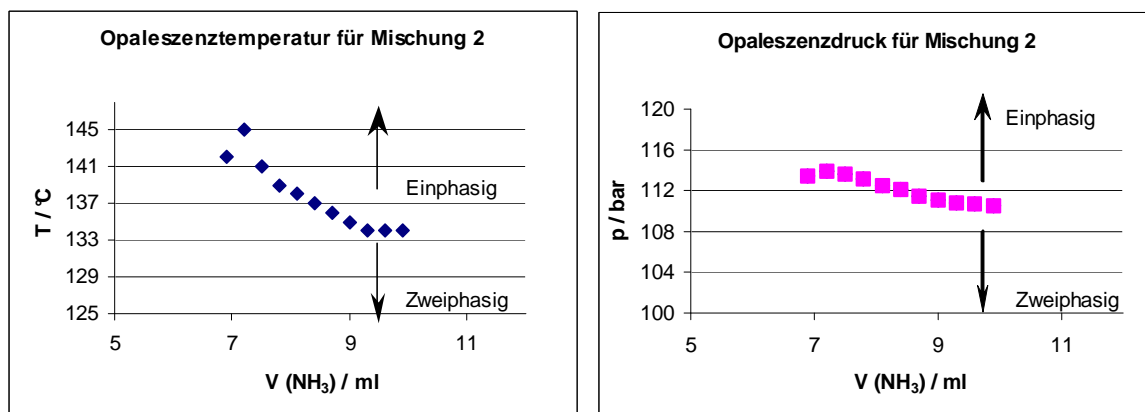


Abbildung 6.16: Opaleszenzpunkte der Mischungen aus 2,2 ml Hexan, 1,1 ml Styrol und Ammoniak

Relevant sind auch Opaleszenzpunktbestimmungen bei höheren Konzentrationen an organischem Material in der Mischung. Aber auch bei einer Mischung aus 2,6 ml Hexan mit 1,3 ml Styrol und Ammoniakmengen im Bereich von 6 bis 11 ml beobachtet man die schon beschriebene Tendenz für die Opaleszenzpunkte der Mischungen: bei der Zusammensetzung von 12,7 Vol-% Styrol, 25,4 Vol-% Hexan und 61,7 Vol-% Ammoniak war der Opaleszenzpunkt oberhalb des kritischen Punktes des Ammoniaks 119 bar und 155 °C. Wenn mehr Ammoniak im System zugegen war, senkte sich die Opaleszenzpunkte Richtung des kritischen Punktes von Ammoniak ab (für 11 Vol-% Styrol, 22 Vol-% Hexan und 66 Vol-% Ammoniak war er 109 bar und 135 °C, Abbildung. 6.17).

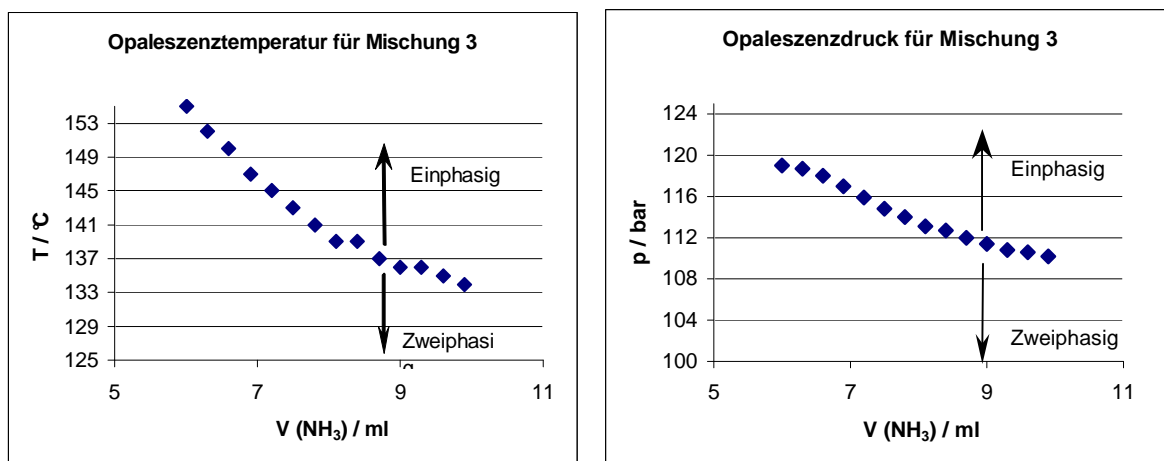


Abbildung 6.17: Opaleszenzpunkte einer Mischung aus 2,6ml Hexan, 1,3 ml Styrol und Ammoniak

Auch eine weitere Erhöhung des organischen Anteils in dem Gemisch (1,5 ml Styrol und 3 ml Hexan) bewirkt keine Änderung dieses als Tendenz aufgezeigten Verhaltens: das Gemisch aus 57,1 Vol-% Ammoniak, 14,5 Vol % Styrol und 29 Vol-% Hexan zeigt einen Opaleszenzpunkt bei 118 bar und 155°C, welcher sich in Richtung niedrigerer Drücke und Temperaturen bei zunehmender Ammoniakmenge im System bewegt. Bei einer Zusammensetzung von 66 Vol-% Ammoniak, 11 Vol-% Styrol und 22 Vol-% Hexan wurde der Opaleszenzpunkt bei 111 bar und 138 °C beobachtet (Abbildung. 6.18).

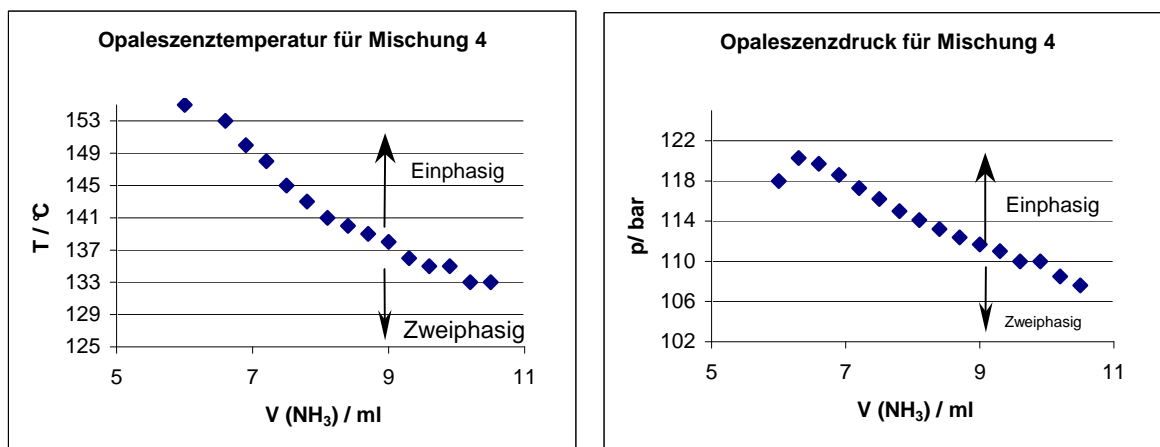


Abbildung 6.18: Opaleszenzpunkte einer Mischung aus 3 ml Hexan, 1,5 ml Styrol und Ammoniak

Unter realen Reaktionsbedingungen bei LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol treten auch Amine als gewünschte Produkte auf, daher wurde auch der Opaleszenzpunkt einer Mischung untersucht, die stellvertretend für diese Produktklasse das primäre 2-Phenylethylamin in gleicher Menge wie Styrol enthielt (Abbildung. 6.19). Die Änderung der Opaleszenz der Mischung wird auch in diesem Fall so beschrieben, dass sich mit steigender Ammoniakmenge der Opaleszenzpunkt dem kritischen Punkt von Ammoniak annähert. (Opaleszenzpunkt für die Zusammensetzung 5,75 Vol-% Styrol, 5,75 Vol-% 2-Phenylethylamin, 23 Vol-% Hexan, 60,7 Vol-% Ammoniak: 122,5 bar, 152 °C und für 4,48 Vol-% Styrol, 4,48 Vol-% 2-Phenylethylamin, 17,93 Vol-% Hexan, 71,72 Vol-% Ammoniak: 112 bar und 136 °C).

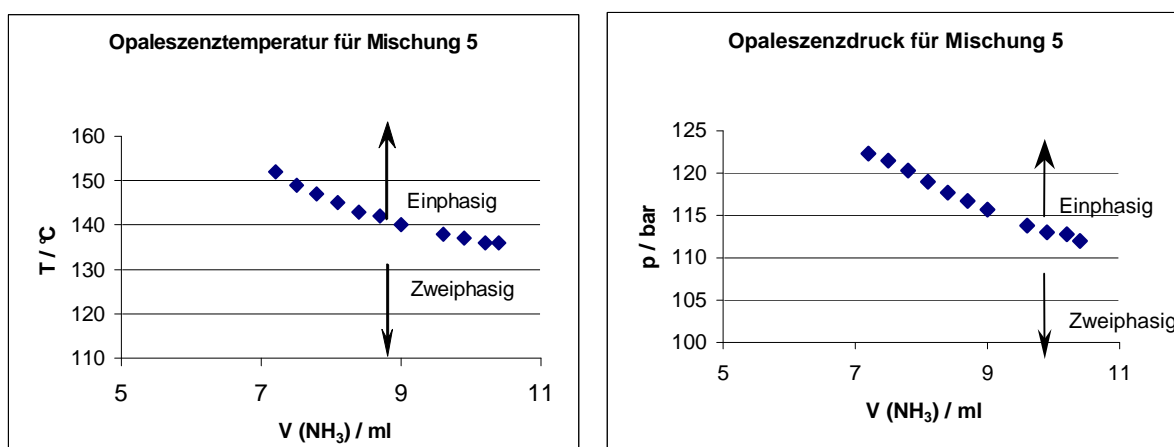


Abbildung 6.19: Opaleszenzpunkte einer Mischung aus 2,6 ml Hexan, 0,65 ml Styrol, 0,65 ml PEA und Ammoniak

Die Opaleszenzuntersuchungen zur LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak haben gezeigt, dass sich das Reaktionssystem unter den Reaktionsbedingungen, die wie geplant den Einsatz eines Überschusses an Ammoniak vorsahen, normalerweise als homogen darstellt. Einzige Ausnahme stellen die Reaktionen dar, die bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wurden: bei ihnen kann die Homogenität nicht angenommen werden. Das bedeutet aber auch, dass für eine optimale Reaktionsführung eigentlich schon aus Gründen des Phasenverhaltens Reaktionstemperaturen von mindestens $140\text{ }^\circ\text{C}$ und -drücke von 120 bar eingehalten werden sollten.

Eine dreidimensionale Darstellung der Opaleszenzpunkte in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Lösungszusammensetzung ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Alle Kurven bewegen sich in Richtung des kritischen Punkts des Ammoniaks.

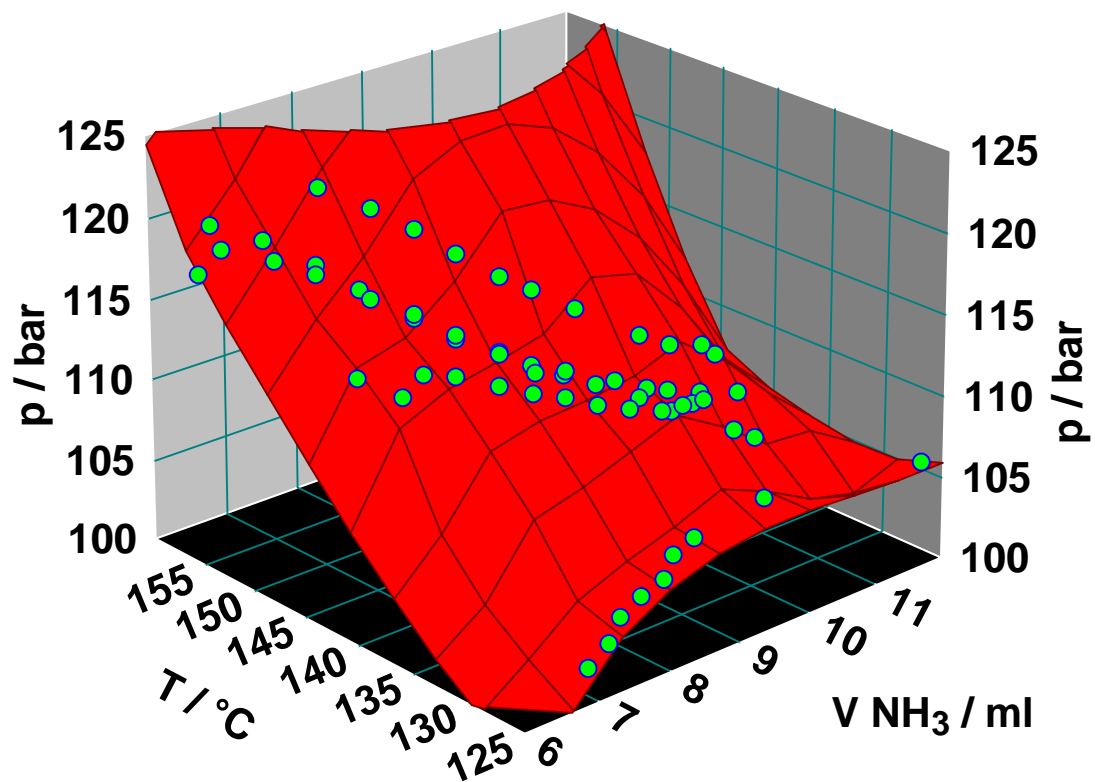


Abbildung 6.20: Drei dimensional Darstellung der Opaleszenzpunkte in Abhängigkeit von Druck Temperatur und Lösungszusammensetzung, unterhalb der rote Fläche ist das System zweiphasig, oberhalb ist es einphasig. (Diagramm mit Table Curve 3D gezeichnet)

6.5.4 Versuchsergebnisse zur Hydroaminierung

Die Verweilzeit τ

Als essenziell für die Betrachtung der durchgeführten Experimente ist die mittlere Verweilzeit τ der Edukte im Reaktor anzusehen. Sie ist der Quotient aus Reaktorvolumen durch Flussraten (Gleichung 6.1). Sie lässt sich experimentell z. B. durch Ermittlung von Durchbruchzeiten bestimmen. Da dies im Fall der LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol nicht ohne große Umbaumaßnahmen am Reaktor durchführbar war, musste die Verweilzeit für diese Reaktion rechnerisch ermittelt werden. Dazu mussten folgende Näherungen angenommen werden:

Da der Anteil von organischen Substanzen im Reaktor klein war im Vergleich zum Anteil an Ammoniak und zudem die Opaleszenzmessungen der Mischungen für ammoniakreiche Systeme keine wesentlichen Abweichungen vom Opaleszenzpunkt des reinen Ammoniak aufgezeigt hatten, kann der Reaktor als reines Ammoniaksystem beschrieben werden. Daher wurde für die Auslegung der Anlage und alle Berechnungen die Dichte des reinen Ammoniaks, welche unter den Bedingungen tabellarisch zur Verfügung steht, als Berechnungsgröße für das reale System angenommen⁷⁹. D.h., alle in dieser Arbeit vorgestellten Verweilzeiten sind berechnet und nur auf der Basis gültig, dass sich das reale System ähnlich dem Reinstoffsystem für Ammoniak verhält und im Reaktor nur eine homogene Phase vorliegt.

Die Verweilzeit τ berechnet sich zu:

$$\tau = \frac{V_R \cdot \rho_{p,T}}{V_T \cdot \rho_0} \quad (6.1)$$

τ : Verweilzeit in Minuten

V_R : Freies Volumen des Reaktors in ml

$\rho_{p,T}$: Dichte von Ammoniak unter Reaktionsbedingungen

ρ_0 : Dichte von Ammoniak bei 8bar und 25°C

V_T : Gesamtvolumenstrom am Reaktoreingang in ml min^{-1}

$V_T = V_1 + V_2 + V_3$,

V_1, V_2, V_3 sind jeweils die Volumenströme von Styrol, Butyllithium und Ammoniak

6.5.4.1 Einfluss der Reaktionsparameter auf die Hydroaminierung von Styrol

Eine Übersicht über die durchgeführten Experimente ist im Anhang Tabelle 9.2 zu sehen

Die LiNH_2 -katalysierte Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak wurde in kontinuierlich geführten Experimenten untersucht im Temperaturintervall von 120 bis 160 °C, bei Drücken von 120 bis 200 bar, bei Ammoniakströmen von 2,5 bis 5 ml/min, einem Styrolstrom von 0,5 ml/min, einem BuLi-Strom von 1 ml/min und einem Styrol / BuLi-Verhältnis von etwa 33 mol / mol. Als Hauptprodukt aus diesen Umsetzungen wurde 2-Phenylethylamin (2-PEA) in den GC/GC-MS nachgewiesen. Außerdem fanden sich in der Reaktionsmischung Bis-Phenylethylamin und Oligomere des Styrols in sehr kleinen Mengen. Im Folgenden werden die Einflüsse der Reaktionsparameter auf den Umsatz beschrieben.

* Einfluss der Temperatur auf den Umsatz

Bei einer Erhöhung der Temperatur im Temperaturbereich von 120 bis 160°C ist bei den Drücken von 200 bar und 140 bar ein Anstieg des Umsatzes sowohl mit Verweilzeit als auch mit Temperatur zu erkennen (Abbildung 6.21 und 6.22).

Die durchgezogenen Linien stellen nur Leitlinien für die experimentellen Daten dar.

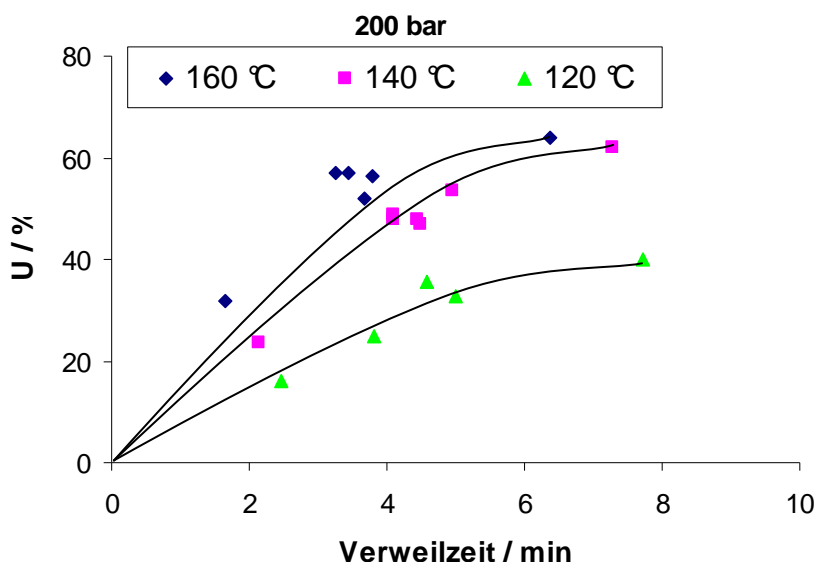


Abbildung 6.21: Umsätze der LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak bei 200 bar und verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Verweilzeit

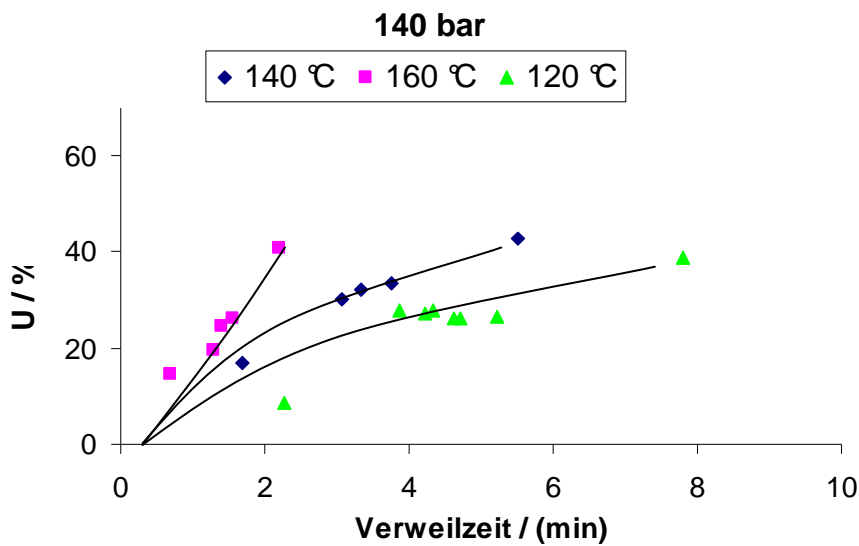


Abbildung 6.22: Umsätze der LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak bei 140 bar und verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Verweilzeit.

Allerdings sieht man bei einem Druck von 120 bar (Abbildung. 6.23), dass die Umsätze bei höheren Temperaturen auch wieder abnehmen. Bei vergleichbaren Verweilzeiten von ungefähr 1,5 min liegt der erhaltene Umsatz bei 160 °C zwischen dem von 120 °C und 140 °C.

Dies kann auf zweierlei Ursachen zurückgeführt werden:

Bei 120 bar beträgt die Dichte von Ammoniak 93,5 g/ml (160 °C), 139 g/ml (140 °C) und 417g/ml (120 °C). Die experimentellen Daten zeigen, dass die Umsätze sinken können, wenn die Dichte des Systems zu niedrig wird.

Auf der anderen Seite haben die Untersuchungen zum Opaleszenzpunkt gezeigt, dass für reale Systeme bei 50 % Umsatz für eine Mischung von 5,75 Vol-% Styrol, 5,75 Vol-% 2-Phenylethylamin, 23 Vol-% Hexan, 60,7 Vol-% Ammoniak ein homogenes System erst bei 122,5 bar und 152 °C erreicht wird. Das bedeutet, dass unter den Bedingungen bei 120 bar durchaus mehrere Phasen im Reaktor existieren können, die das Verständnis des Systems erschweren und die Berechnung von Verweilzeiten mit Fehlern behaften.

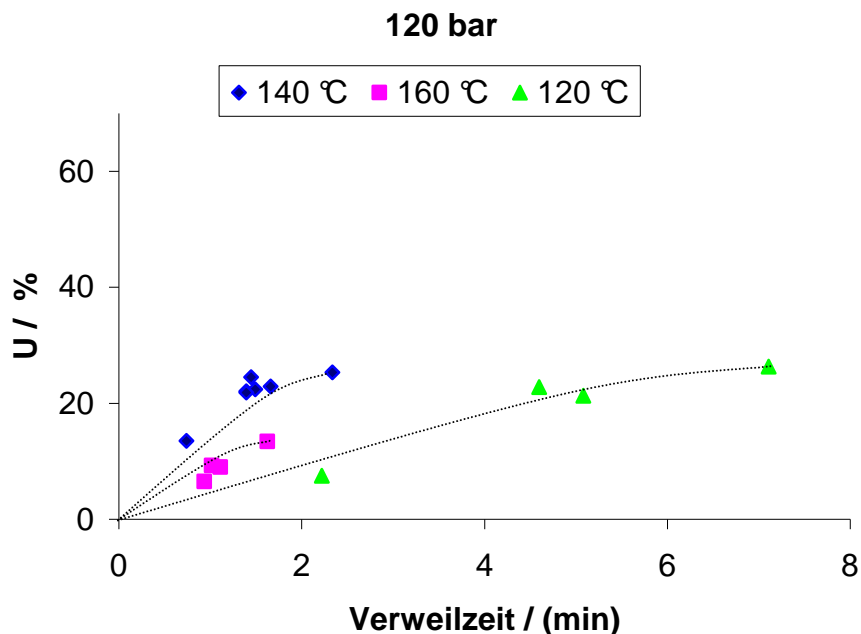


Abbildung 6.23: Umsätze der LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak bei 120 bar und verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Verweilzeit.

Die Selektivität bezüglich 2-Phenylethylamin lässt sich nicht von den Temperaturen beeinflussen. Bei allen untersuchten Temperaturen lagen die Selektivitäten bezüglich 2-Phenylethylamin zwischen 90 und 97 %.

***Einfluss des Drucks**

Um den Einfluss des Druckes auf den Umsatz zu überprüfen, wurden die Umsatzverläufe bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Verweilzeit und des Druckes dargestellt (Abbildung. 6.24 bis 6.26). Bei 160 °C kann man erkennen, dass für 140 bar und 200 bar bei vergleichbaren Verweilzeiten von etwa 4 min auch vergleichbare Umsätze von etwa 55 % erzielt werden können. Bei 120 bar ist die Umsatzkurve deutlich flacher, was ein Hinweis darauf ist, dass eine höhere Dichte im System den Umsatz positiv beeinflusst (Abbildung 6.24). Ein Abflachen der Umsatzkurve bei 200 bar und längeren Verweilzeiten ($t > 5$ min) könnte ein Hinweis auf eine Deaktivierung des Katalysators sein oder die Einstellung eines Gleichgewichts.

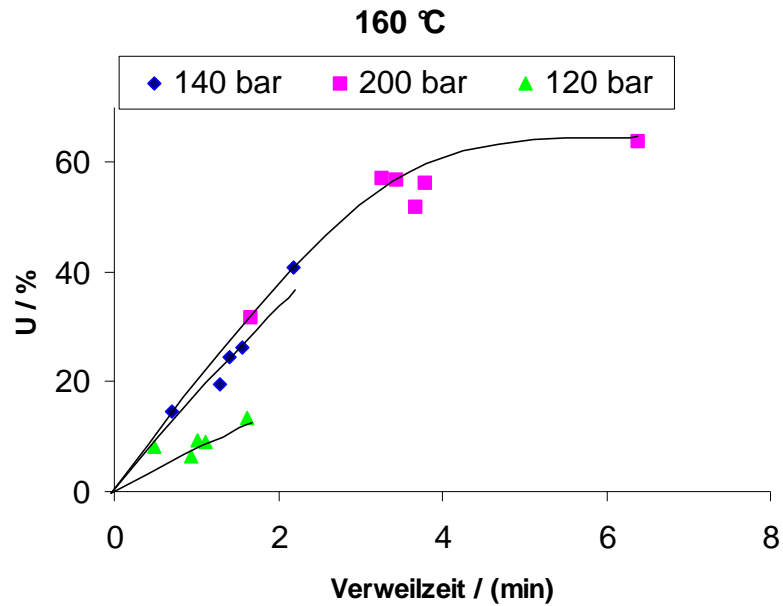


Abbildung 6.24: Umsätze der LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak bei 160 °C und verschiedenen Drücken in Abhängigkeit der Verweilzeit.

Dieses Abflachen der Umsatzkurve bei hohem Druck von 200 bar und länger Verweilzeit lässt sich in der Form bei den Experimenten, die bei 140°C durchgeführt wurden, nicht erkennen (Abbildung 6.25). Generell erkennt man dort, dass bei 140°C unabhängig vom Druck die Umsatzkurven bei kurzer Verweilzeit recht dicht beieinander liegen, wohingegen bei längerer Verweilzeit auch höhere Umsätze bei höherem Druck erreicht werden.

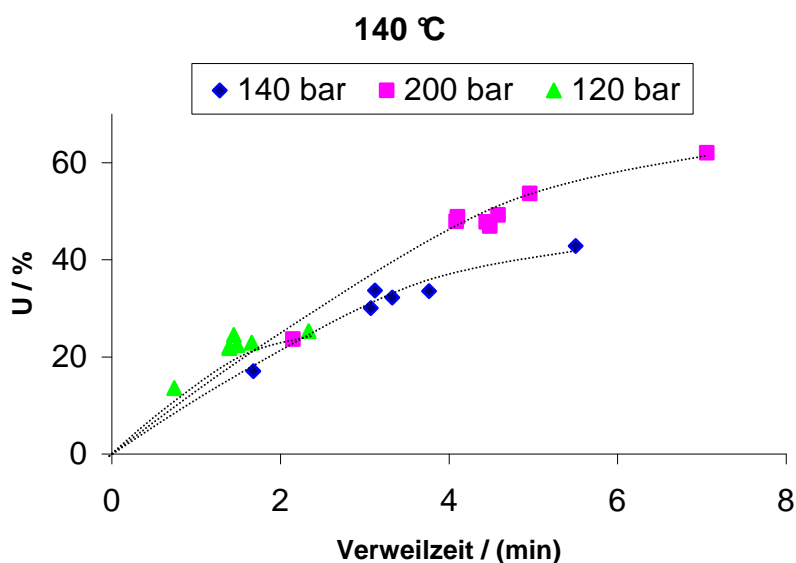


Abbildung 6.25: Umsätze der LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak bei 140 °C und verschiedenen Drücken in Abhängigkeit der Verweilzeit

Bei 120 °C (Abbildung 6.26), unterhalb der kritischen Temperatur des Ammoniaks, scheint der Druck keinen wirklichen Einfluss auf die Umsätze zu haben. Bei vergleichbaren Verweilzeiten liegen die Umsätze bei verschiedenen Drücken beieinander, z. B. betrug der Umsatz bei einer Verweilzeit von 4,7 min und 200 bar 26 %, für eine Verweilzeit von 4,6 min bei 140 bar 22,8 % und bei einer Verweilzeit von 4,6 min bei 120 bar 22,7 %.

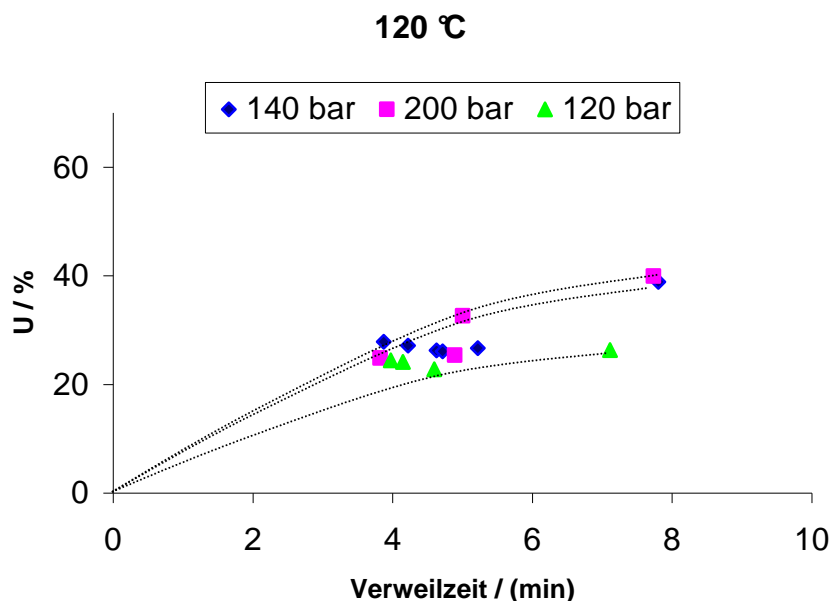


Abbildung 6.26: Umsätze der LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak bei 120°C und verschiedenen Drücken in Abhängigkeit der Verweilzeit

Für das Produktspektrum lässt sich nur eine sehr geringe Druckabhängigkeit beschreiben. Die Selektivität der Reaktion bzgl. 2-Phenylethylamin bleibt praktisch druckunabhängig hoch bei ~ 90%, die Ausbeute bezüglich des sekundären Amins nimmt jedoch bei höheren Drücken zu, bewegt sich jedoch immer im einstelligen Prozentbereich.

***Einfluss des Ammoniakstroms**

Der Ammoniakstrom selber hat für die Durchführung der Experimente hauptsächlich Parameterbedeutung, beeinflusst er doch die Verweilzeit im Reaktor. Da der Ammoniakstrom im Vergleich zum Eduktstrom jedoch immer hoch gehalten wurde (2,5 bis 5 ml/min Ammoniak zu 0,25 oder 0,5 ml/min Styrol) und Ammoniak daher immer im Überschuss vorlag, wurden keine signifikanten Einflüsse des

Ammoniakstroms, anders als die schon beschriebenen auf die Umsätze oder die Selektivität, beobachtet.

Fasst man die hier vorgestellten Beobachtungen zusammen, erkennt man, dass eine Druckerhöhung bei gleicher Temperatur von 160 °C zwar keinen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion hat, die unverändert sehr hoch ist, sich aber positiv auf den Umsatz auswirkt, der bei einer Verweilzeit von etwa 1,6 min durch Erhöhung des Druckes von 120 bar auf 200 bar auf etwa das doppelte gesteigert werden kann (Abbildung. 6.27).

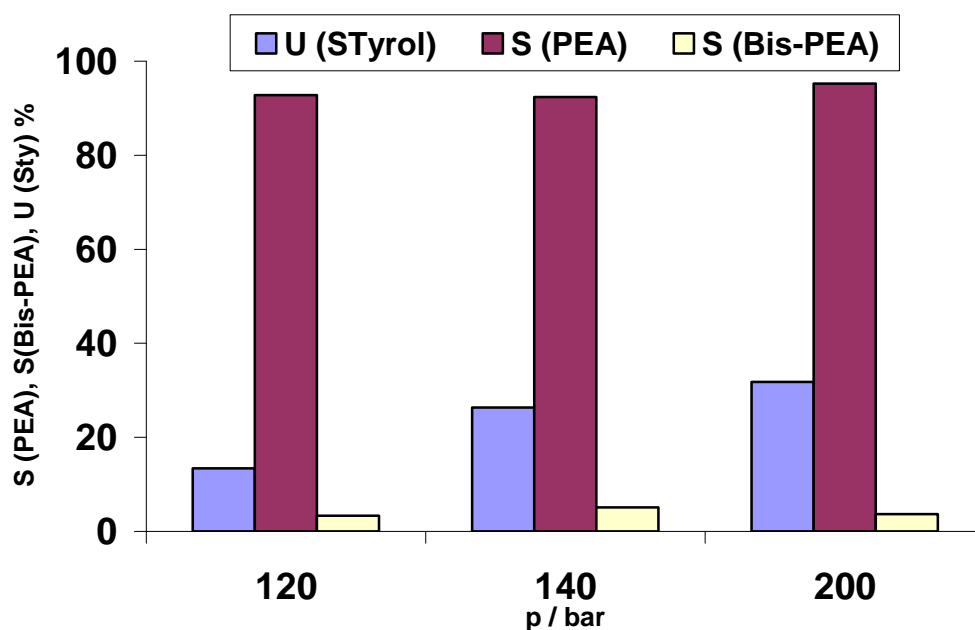


Abbildung. 6.27: Umsatz und Selektivität bei 160°C und einer Verweilzeit von ca. 1,6 min.

Ein ähnlicher Sachverhalt stellt sich für den Temperatureinfluss dar, bei 200 bar und einer Verweilzeit von etwa 7 min können durch Temperaturerhöhung von 120 °C auf 140 °C oder 160 °C die Umsätze von etwa 40 % auf über 60 % gesteigert werden, ohne dass sich die Selektivität der Reaktion ändert (Abbildung 6.28).

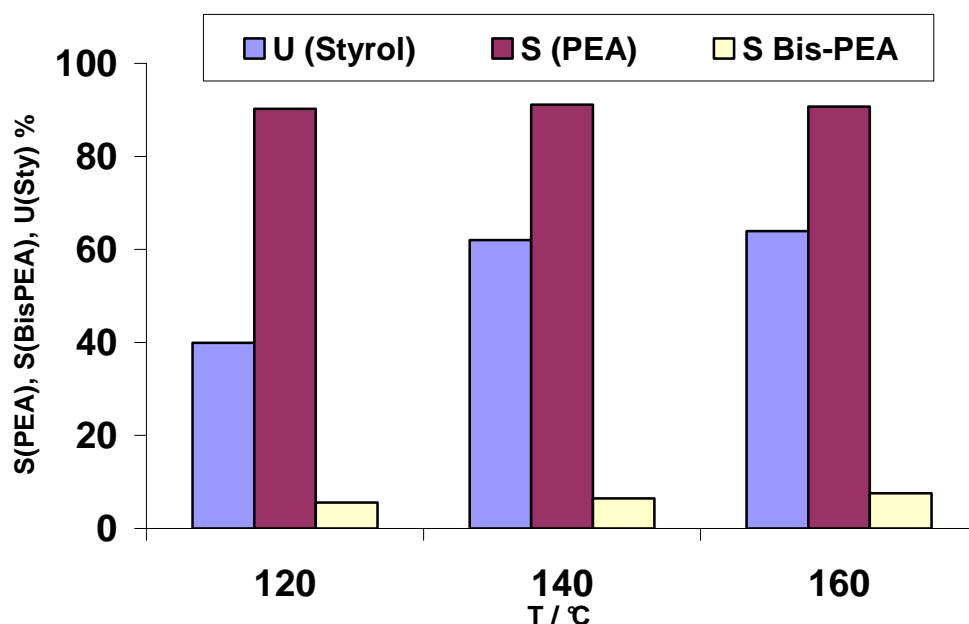


Abbildung 6.28: Umsatz und Selektivität bei 200 bar und einer Verweilzeit von ca. 7 min.

6.5.5 Reaktionskinetik der Hydroaminierung von Styrol mit Ammoniak:

Pez et al. haben kinetische Untersuchungen zur durch Lithiumamid-katalysierten Hydroaminierung von Ethylen und Diethylamin zu Triethylamin durchgeführt, die sich erster Ordnung bzgl. Ethylen und nullter Ordnung bzgl. Diethylamin in Anwesenheit von Tetramethylethyldiamin (TMEDA) als Reaktionspromotor zeigten. Der nukleophile Angriff des Lithiumamids an die Doppelbindung des Ethylen ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Nach ihren Berechnungen betrug die Aktivierungsenergie 50 kJ/mol⁷⁰.

In Übereinstimmung damit wurde für die hier vorgestellte LiNH₂-katalysierte Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak eine Reaktion pseudo-erster Ordnung bzgl. Styrol empirisch bestimmt.

Entsprechend ergibt logarithmisches Auftragen der Styrol-Konzentration zur Zeit t durch Styrolkonzentration zur Zeit t = 0 gegen die Zeit näherungsweise eine Gerade für alle Temperaturen und Drücke (ein Beispiel Abbildung. 6.29, Rest siehe Anhang). Für die Reaktion wurde dabei die Menge des Katalysators im System als immer konstant angenommen, was plausibel ist, wenn man davon ausgeht, dass die Löslichkeit des Katalysators sehr begrenzt ist.

Aus der Steigung der Geraden lässt sich für jede Reaktion eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung k ermitteln. Die höchste Geschwindigkeitskonstante wird mit $k = 0,21 \text{ min}^{-1}$ für 140 °C und 200 bar errechnet

(Tabelle. 6.3). Wegen der Schwierigkeiten bei der Quantifizierung aufgrund des Auftretens mehrerer Phasen im System der Reaktionsmischung wurden für die Auswertung Flächenverhältnisse zugrunde gelegt anstelle der tatsächlichen Konzentration. Die Anfangskonzentration des Styrols wurde zu ungefähr 0,0007 mol/ml berechnet, alle anderen Konzentrationen beziehen sich darauf. Die schematischen Darstellungen für andere Reaktionsbedingungen sind im Anhang 9.2 zu sehen.

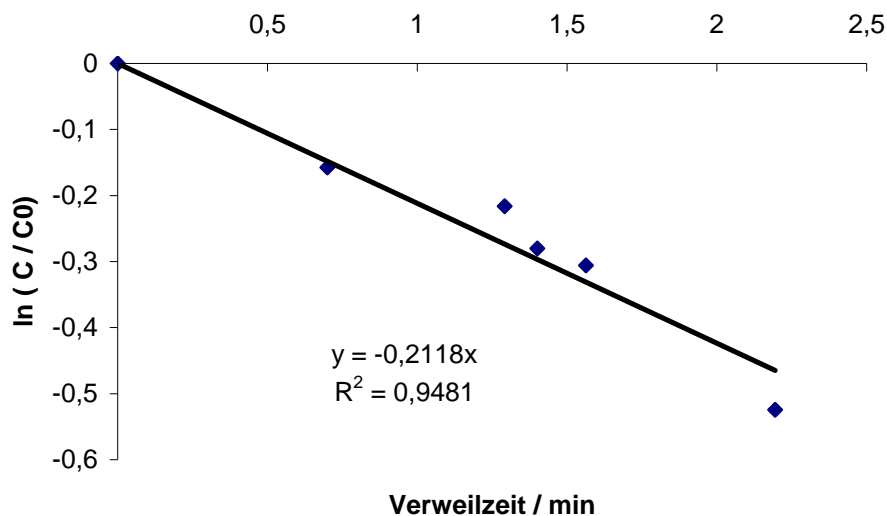


Abbildung 6.29: Logarithmus des Quotienten der Styrol-Konzentration zur Zeit t gegen Anfangskonzentration in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 160 °C, 140 bar

6.5.5.1 Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

Die LiNH_2 -katalysierte Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak wurde in einem Temperaturintervall von 120 bis 160 °C untersucht, wobei ein Anstieg der Styrolumsätze mit der Verweilzeit beobachtet wurde. Der Regressionskoeffizient der linearen Darstellung nähert sich 1 an (Abbildung. 6.29)

Tabelle 6.3: Berechnete k-Werte.

T / °C	p / bar	k / min ⁻¹
120	120	0,044
120	140	0,090
120	200	0,150
140	120	0,061
140	140	0,108
140	200	0,212
160	120	0,070
160	140	0,140
160	200	0,200

6.5.5.2 Berechnung der Aktivierungsenergie

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion kann durch die Arrheniusgleichung (6.2) beschrieben werden.

$$k_R = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (6.2)$$

- k_R : Geschwindigkeitskonstante
 k_0 : präexponentieller Faktor
 E_a : Aktivierungsenergie / kJ mol⁻¹
 R : ideale Gaskonstante / kJ mol⁻¹ K⁻¹
 T : absolute Temperatur / K

Die Aktivierungsenergie (E_a) und der präexponentielle Koeffizient (k_0) können nach einer linearen Regression des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten ($\ln(k)$) als Funktion der Inverstemperatur ($1/T$) für jeden Druck berechnet werden.

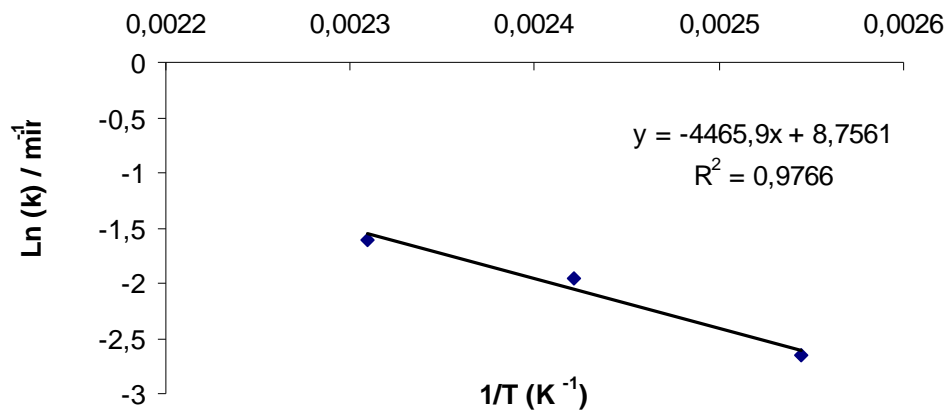


Abbildung 6.30 a): Arrhenius- Diagramm der LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak bei 200 bar

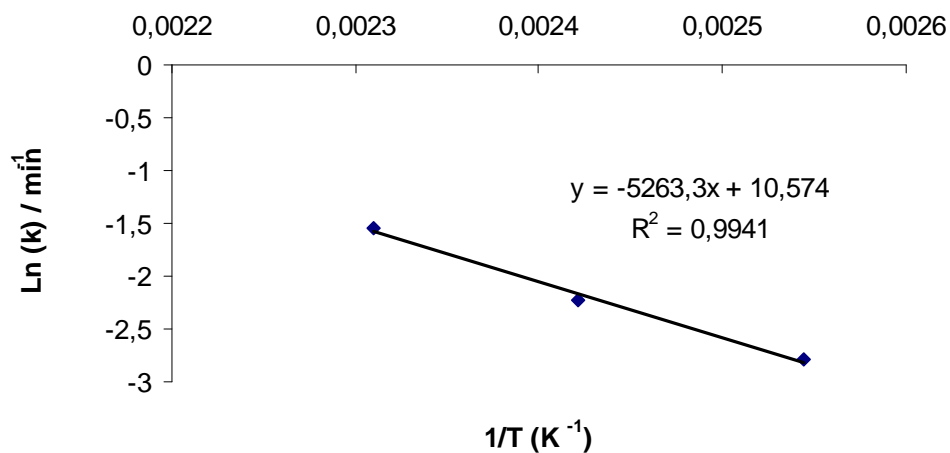


Abbildung 6.30 b) : Arrhenius-Diagramm der LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak bei 140 bar

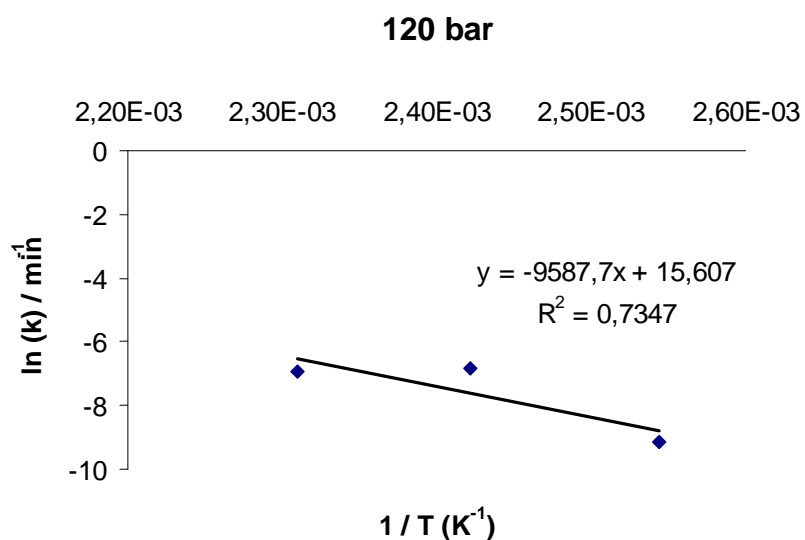


Abbildung 6.30 c) : Arrhenius- Diagramm der LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak bei 120 bar

Aus den Abbildungen 6.30 a), 6.30 b), 6.30 c) werden für die LiNH₂-katalysierte Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak Aktivierungsenergien zwischen 37 und 80 kJ/mol berechnet (Tabelle. 6.4), was in guter Übereinstimmung mit der von Pez et al. publizierten Aktivierungsenergie von 50 kJ/mol für die Hydroaminierung von Ethylen mit Diethylamin liegt⁷⁰.

Tabelle 6.4: Berechnete Aktivierungsenergien für die Hydroaminierung von Styrol

p / bar	Ea / kJ mol ⁻¹	k ₀ / min ⁻¹
120	80	6.10 ⁵
140	40	1,6.10 ⁴
200	37	6,2.10 ³

6.5.5.3 Modellierung der Hydroaminierung von Styrol mit Ammoniak

Die Ermittlung detaillierter experimenteller Daten stellt die Basis der kinetischen Modellierung dar, welche es erlaubt, die experimentell erzielten Ergebnisse zu simulieren.

Als experimentelle Basis dienten die LiNH₂-katalysierten Umsetzungen von Styrol bei 120, 140, 160 °C, und 120, 140 und 200 bar in einem Verweilzeitbereich von 0,7 bis 7,3 min. Die Ergebnisse sind in Form von Konzentration/Verweilzeit-Diagrammen dargestellt (Beispiel: Abbildung 6.31, Rest siehe Anhang).

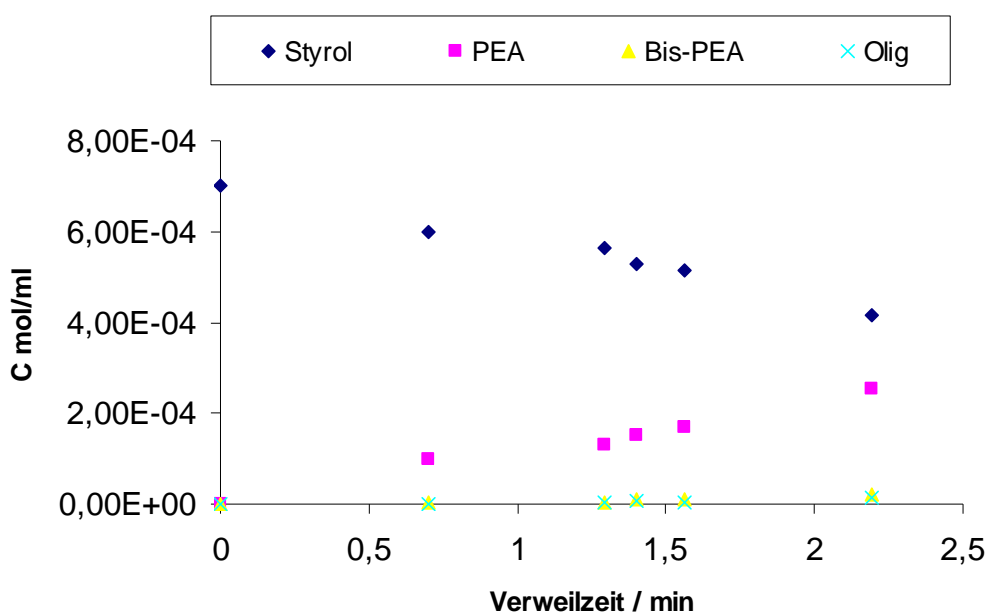


Abbildung 6.31: Umsetzung von Styrol in überkritischem Ammoniak (140 °C, 200 bar)

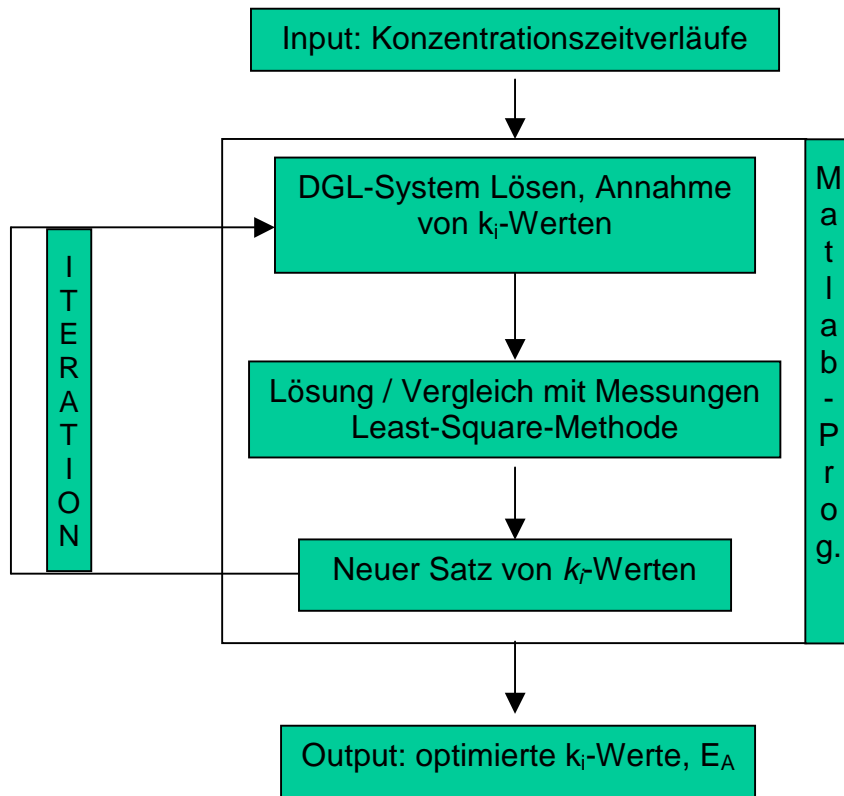


Abbildung 6.32: Darstellung der Vorgehensweise zur Bestimmung der k_i -Werte (mit MatLab).

Als Basis für die Modellierung dient der Reaktionsmechanismus (Abbildung 6.33, 6.34, 6.35) mit der Annahme der folgenden Näherungen:

- Die Konzentration von LiNH_2 im System wird als konstant angenommen, seine Löslichkeit ist begrenzt und über das Löslichkeitsprodukt einer Lösung über einem Feststoff definiert. Da keine Angaben über die Löslichkeit von LiNH_2 in sc NH_3 vorliegen, aber seine Löslichkeit in flüssigem NH_3 selber sehr gering ist, erscheint diese Näherung sinnvoll.
- Die Konzentration von NH_3 im System wird berechnet auf der Basis der Dichtedaten bei den gegebenen Drücken und Temperaturen; da es im Überschuss vorliegt, wird eine Änderung seiner Konzentration vernachlässigt.
- Die Deprotonierung von NH_3 mittels BuLi wird als vollständig angesehen.

Aus dem Reaktionsmechanismus ergibt sich direkt ein Satz von gekoppelten Differenzialgleichungen (DGL-System, Gleichungen 6.16. bis 6.25), deren Herleitung im Folgenden detailliert beschrieben wird.

Der Reaktionsmechanismus wird primär in sieben Reaktionen zerlegt (Gleichungen 6.4, 6.5, 6.8, 6.9, 6.10, 6.14, 6.15), die in das Programm einfließen und deren Herleitung im Folgenden beschrieben wird. Dabei wird der eigentliche Katalysezyklus

von den ablaufenden Nebenreaktionen in der Herleitung getrennt, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen.

Bei gegebenen Anfangsbedingungen und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann mit Hilfe des Matlab-Programms dieses DGL-System numerisch berechnet werden. Die Arrhenius-Parameter werden mit der Least-Square-Methode gegen die experimentellen Konzentrationszeitverläufe angepasst (Abbildung 6.32). Die Ergebnisse werden bewertet und das System durch Iteration so lange verfeinert, bis es stabil bleibt.

Als Endergebnis erhält man dann zeitabhängig über die k_i -Werte (Tabelle 6.6) der einzelnen Reaktionsschritte die aus dem Modell resultierenden Konzentrationsverläufe für die Edukte, Produkte und Zwischenverbindungen (Abkürzungen für die Substanzen im Netzwerk sind in Tabelle 6.5 zu finden).

Tabelle 6.5: Verwendete Abkürzungen für die Substanzen i im Reaktionsnetzwerk

Abkürzungen	Substanzen
Sty	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}_2$
PEA	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
Bis-PEA	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{-NH}$
Likom ₁	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHLi-CH}_2\text{-NH}_2$
Likom ₂	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NHLi}$
Likom ₃	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{N-Li}$
Likom ₄	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-Li}$
Olig	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-(CH}_2)_4\text{-C}_6\text{H}_5$

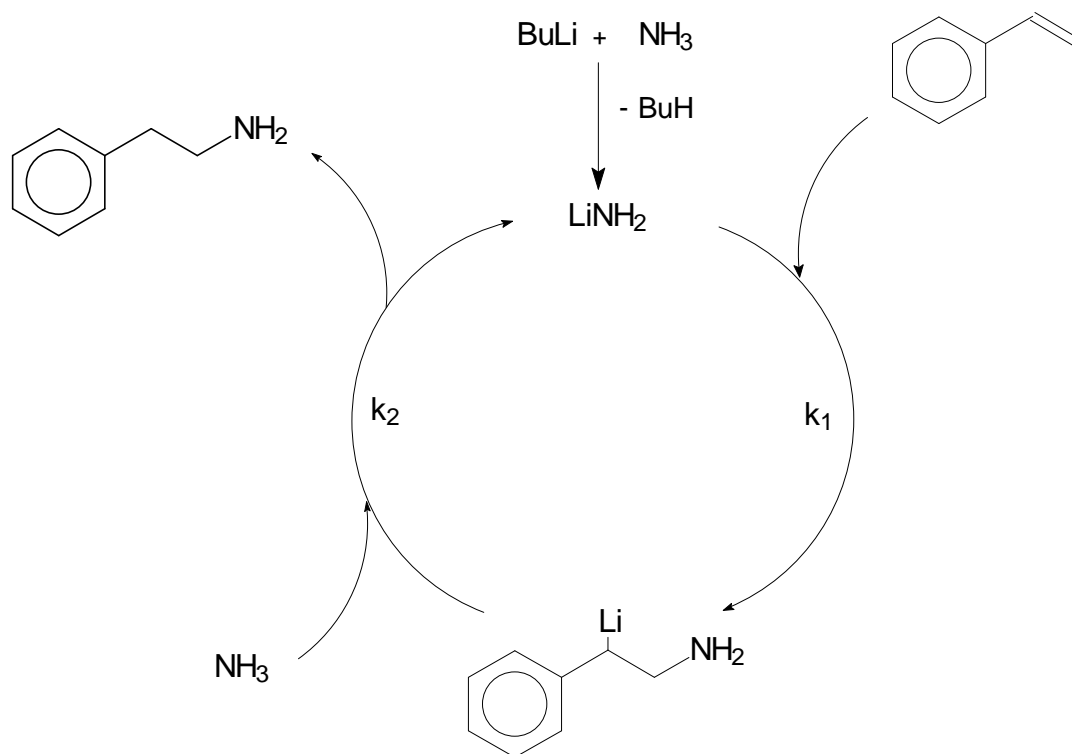
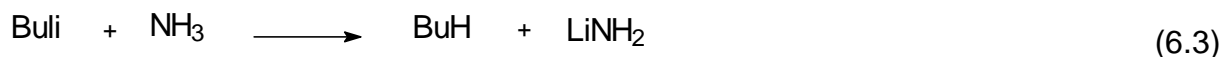
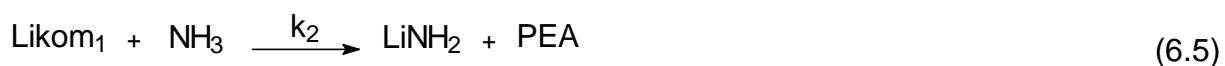


Abbildung 6.33: Katalysezyklus der basenkatalysierten Hydroaminierung von Styrol mit Ammoniak.

Das Reaktionsnetz beginnt mit der Deprotonierung von Ammoniak mit BuLi zu Lithiumamid.



Die Addition von Lithiumamid an die Doppelbindung eines Styrolmoleküls führt zum polaren Intermediat LiKom_1 , welches nach Protonierung zu 2-Phenylethylamin das katalytisch aktive Lithiumamid regeneriert.



Der Katalysezyklus ist damit geschlossen. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann wie folgt beschrieben werden:

$$r_1 = k_1 [\text{Sty}] \cdot [\text{LiNH}_2] \quad (6.6)$$

$$r_2 = k_2 [\text{Likom}_1] \cdot [\text{NH}_3] \quad (6.7)$$

r_1 beschreibt die Reaktion von Styrol mit Lithiumamid und r_2 die Protonierung des entstandenen 2-Phenylethylamin-Lithium-Komplexes durch NH_3 unter Regeneration von Lithiumamid.

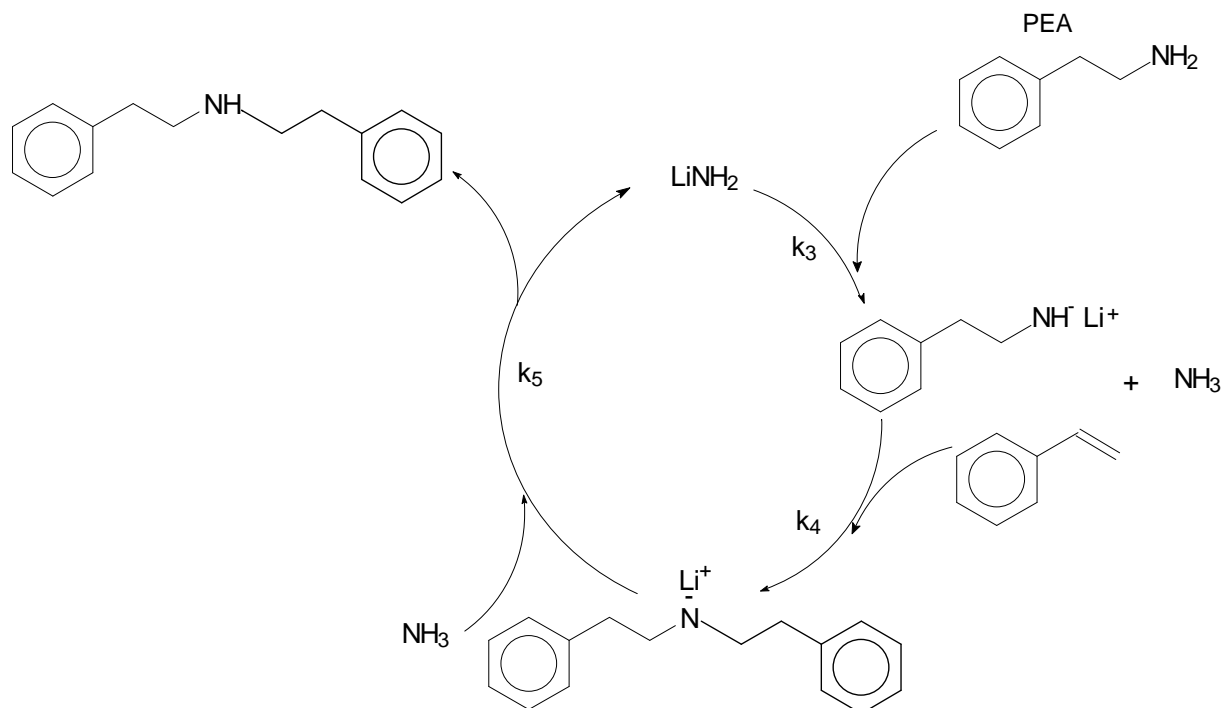
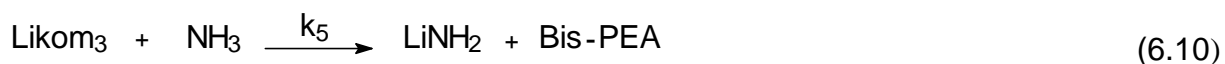


Abbildung 6.34: Katalysezyklus der Folgereaktion der Hydroaminierung von Styrol mit Ammoniak zu Bis-PEA.

Das Reaktionsnetzwerk beschreibt aber auch die Bildung von Oligomeren oder Polymeren oder die Weiterreaktion von 2-Phenylethylamin zu Bis- oder Tris(phenylethyl)amin (siehe auch Kapitel 6.4); bei den im Rohrreaktor realisierten Verweilzeiten konnte die Bildung von Tris(phenylethyl)amin jedoch nicht nachgewiesen werden.

2-Phenylethylamin kann aber zu höheren Aminen weiterreagieren: dazu wird es im ersten Schritt von Lithiumamid deprotoniert.



Das aus der Deprotonierung von 2-Phenylethylamin resultierende Lithiumsalz von 2-Phenylethylamin (Likom_2) kann dann in der Folge die Doppelbindung eines

Styrolmoleküls angreifen, was nach Protonierung des zwischenzeitlich gebildeten Addukts ($Likom_3$) zur Bildung von Bis-(phenylethyl)-amin und Rückbildung von Lithiumamid führt. Eine weitere Wiederholung dieses Zyklus würde dann Tris-(phenylethyl)-amin liefern.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten kann man wie folgt darstellen:

$$r_3 = k_3 [PEA] \cdot [LiNH_2] \quad (6.11)$$

$$r_4 = k_4 [Likom_2] \cdot [Sty] \quad (6.12)$$

$$r_5 = k_5 [Likom_3] \cdot [NH_3] \quad (6.13)$$

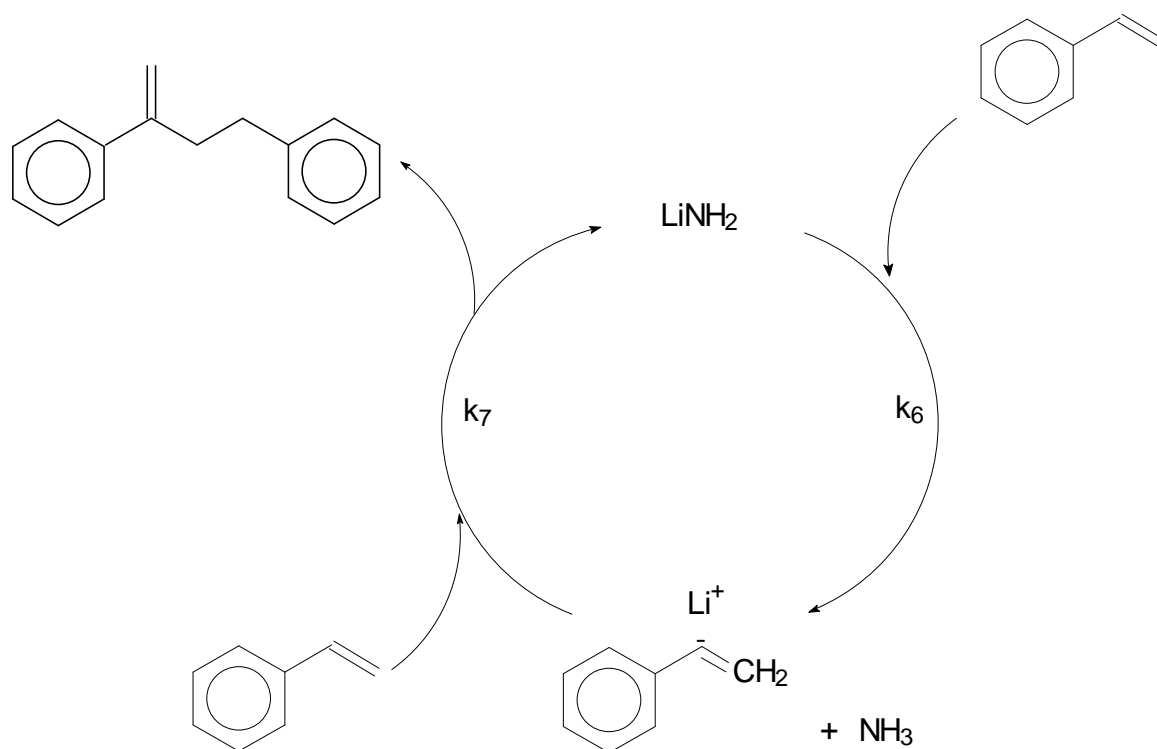
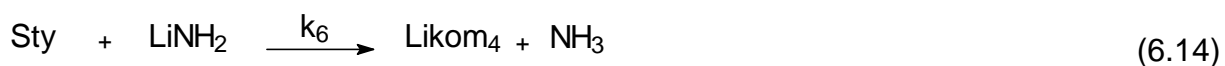


Abbildung 6.35: Katalysezyklus der Oligomerisierung von Styrol in Ammoniak.

Die Dimerisierung des Styrols wird durch Deprotonierung von Styrol eingeleitet, es entsteht ein lithiiertes Styrolmolekül ($Likom_4$).



Ein solches lithiiertes Styrolmolekül kann wegen seiner Nukleophilie ein anderes Styrolmolekül angreifen, was nach Protonierung durch das Lösungsmittel ein Dimer erzeugt und Lithiumamid zurückbildet⁸⁰. Die Reaktionsgeschwindigkeiten kann man wie folgt beschreiben:

$$r_6 = k_6 [Likom_4] \cdot [NH_3] \quad (6.16)$$

$$r_7 = k_7 \cdot [LiNH_2][Olig] \quad (6.17)$$

Als Differenzialgleichungen ergeben sich dann zur Beschreibung des Systems:

$$\frac{d[Sty]}{dx} = -r_1 - r_4 - r_6 - r_7 \quad (6.16)$$

$$\frac{d[PEA]}{dx} = +r_2 - r_3 \quad (6.17)$$

$$\frac{d[Olig]}{dx} = +r_7 \quad (6.18)$$

$$\frac{d[NH_3]}{dx} = -r_2 - r_5 + r_6 + r_3 \quad (6.19)$$

$$\frac{d[LiNH_2]}{dx} = -r_1 + r_2 - r_3 + r_5 - r_6 + r_7 \quad (6.20)$$

$$\frac{d[Likom_1]}{dx} = +r_1 - r_2 \quad (6.21)$$

$$\frac{d[Likom_2]}{dx} = +r_3 - r_4 \quad (6.22)$$

$$\frac{d[Likom_3]}{dx} = +r_4 - r_5 \quad (6.23)$$

$$\frac{d[Likom_4]}{dx} = +r_6 - r_7 \quad (6.24)$$

$$\frac{d[Bis - PEA]}{dx} = +r_5 \quad (6.25)$$

Eine Ermittlung der Werte für die zeitabhängige Konzentration aller Zwischenprodukte in der Reaktionskaskade wurde anhand des vorgeschlagenen Mechanismus mit Hilfe des Matlab-Programms berechnet auf der Basis der durch das Modell ermittelten k_i -Werte (Tabelle 6.6).

Tabelle 6.6: Berechnete k_r -Werte aus dem Modell für die Einzelreaktionen

Reaktions- geschw.	$k_0 / \text{l}^2 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-2}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$k(120^\circ\text{C}) / \text{l}^2 \text{min}^{-1} \text{mol}^{-2}$	$k(140^\circ\text{C}) / \text{l}^2 \text{min}^{-1} \text{mol}^{-2}$	$k(160^\circ\text{C}) / \text{l}^2 \text{min}^{-1} \text{mol}^{-2}$
r_1	15,6	39	6,10E-03	1,09E-02	1,84E-02
r_2	6,24	45	3,88E-04	7,57E-04	1,39E-03
r_3	13,8	34	2,49E-02	4,13E-02	6,52E-02
r_4	17	27,5	2,25E-01	3,38E-01	4,89E-01
r_5	17,1	80,8	1,85E-08	6,12E-08	1,81E-07
r_6	14,8	54	5,85E-05	1,30E-04	2,70E-04
r_7	10,7	72,1	1,66E-07	4,83E-07	1,27E-06

Eine schematische Darstellung dieses Verlaufs auch für den Katalysator ist in Abbildung 6.36 für einen Versuch bei 140 °C und 200 bar zu sehen (Rest siehe Anhang). Da der Konzentrationsbereich für die Zwischenprodukte sowie die Reaktionsprodukte und -edukte sehr weit ist, wurde er auch in einer logarithmischen Skala dargestellt (Abbildung 6.37). So sind auch Konzentrationen darstellbar, die aufgrund ihres sehr kleinen Werts wie z.B. Likom_1 , Likom_2 , Likom_3 , Likom_4 sonst nicht erfassbar wären.

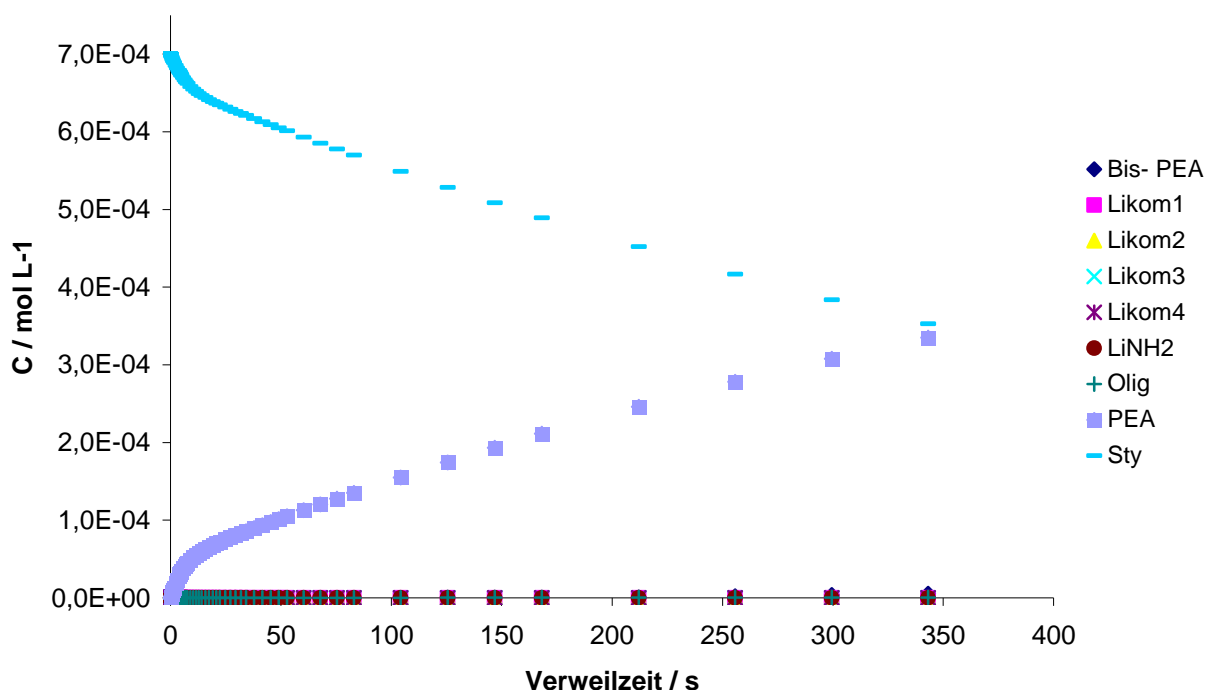


Abbildung 6. 36: Konzentrationsverlauf gegen die Zeit für die im Katalysezyklus enthaltenen Zwischenstufenprodukte sowie der Katalysator (T : 140 °C, p : 200 bar).

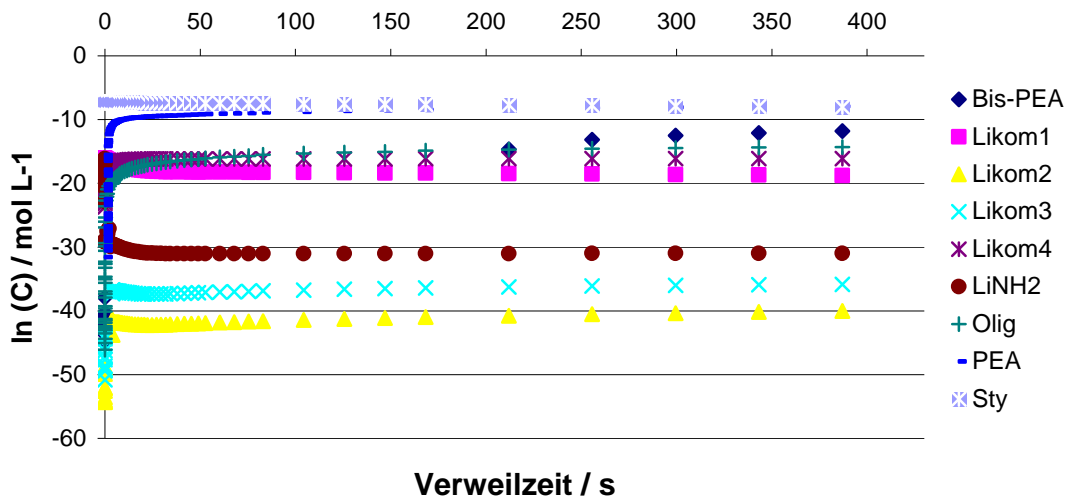


Abbildung 6. 37: Konzentrationsverlauf gegen die Zeit für die im Katalysezyklus enthaltenen Spezies, Konzentration mit logarithmischer Skala (T : 140 °C, p : 200 bar).

Im Rahmen des Modells wurden alle experimentellen Daten für Umsetzungen in überkritischem Ammoniak ausgewertet und mit dem mathematischen Modell verglichen (siehe auch Anhang). Das Modell liefert generell eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten (Abbildung 6.38), was die Konzentrationszeitverläufe des Edukts Styrol und die der Hauptprodukte (2-Phenylethylamin, Bis-2-Phenylethylamin, Oligomere) betrifft; die Konzentrationszeitverläufe der nur in sehr geringen Konzentrationen (10^{-8} mol/L und kleiner) auftretenden Zwischenprodukte werden von dem einfachen auf sieben Elementarschritten beruhenden Modell ebenfalls beschrieben. Diese Werte sollten jedoch nicht als absolut angesehen werden, vielmehr müssen sie in der Form betrachtet werden, dass all diese Zwischenverbindungen (z. B. Likom₁ - Likom₄) immer in nur sehr geringen Mengen auftreten.

Für die Umsetzungen bei 120 °C und 120 bar konnte das Modell die experimentellen Ergebnisse jedoch nur ungenau wiedergeben. Dies liegt wahrscheinlich nicht an der Unzulänglichkeit des Modells sondern eher daran, dass das System unter diesen Bedingungen nicht einphasig war (Abbildung 6.39, s. Opaleszenzuntersuchungen Kapitel 6).

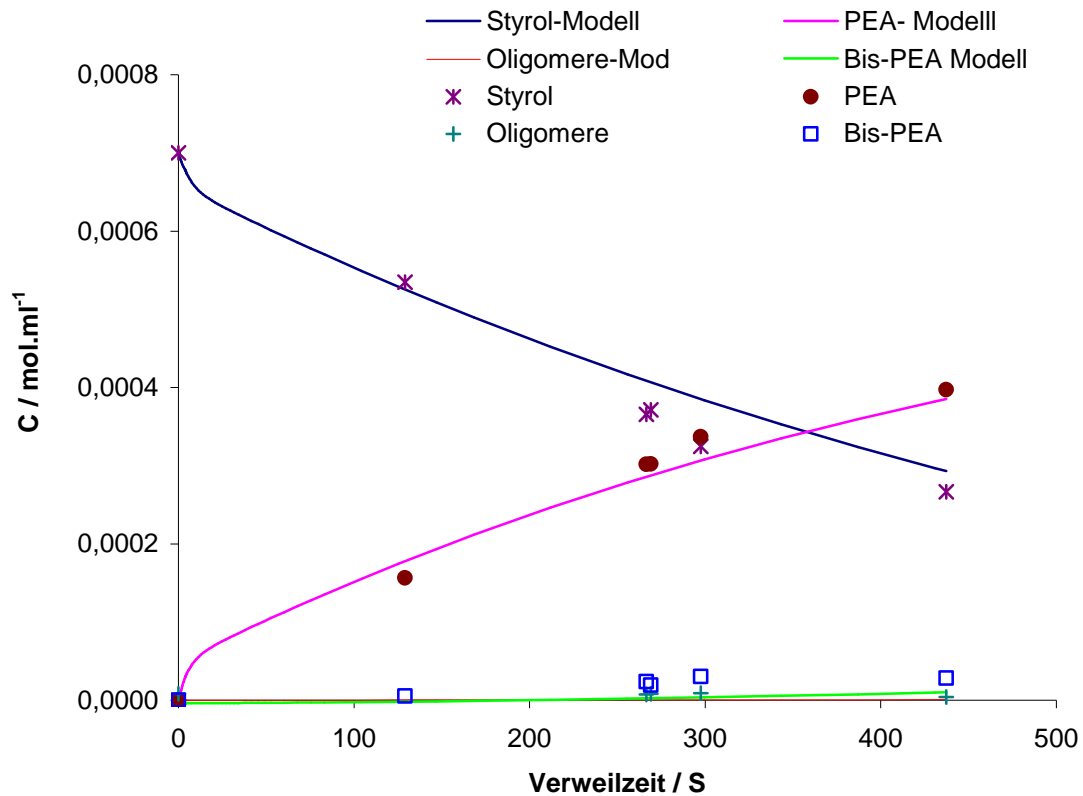


Abbildung 6.38: Vergleich zwischen Mess- und berechneten Daten der Umsetzung von Styrol bei 140 bar und 160°C.

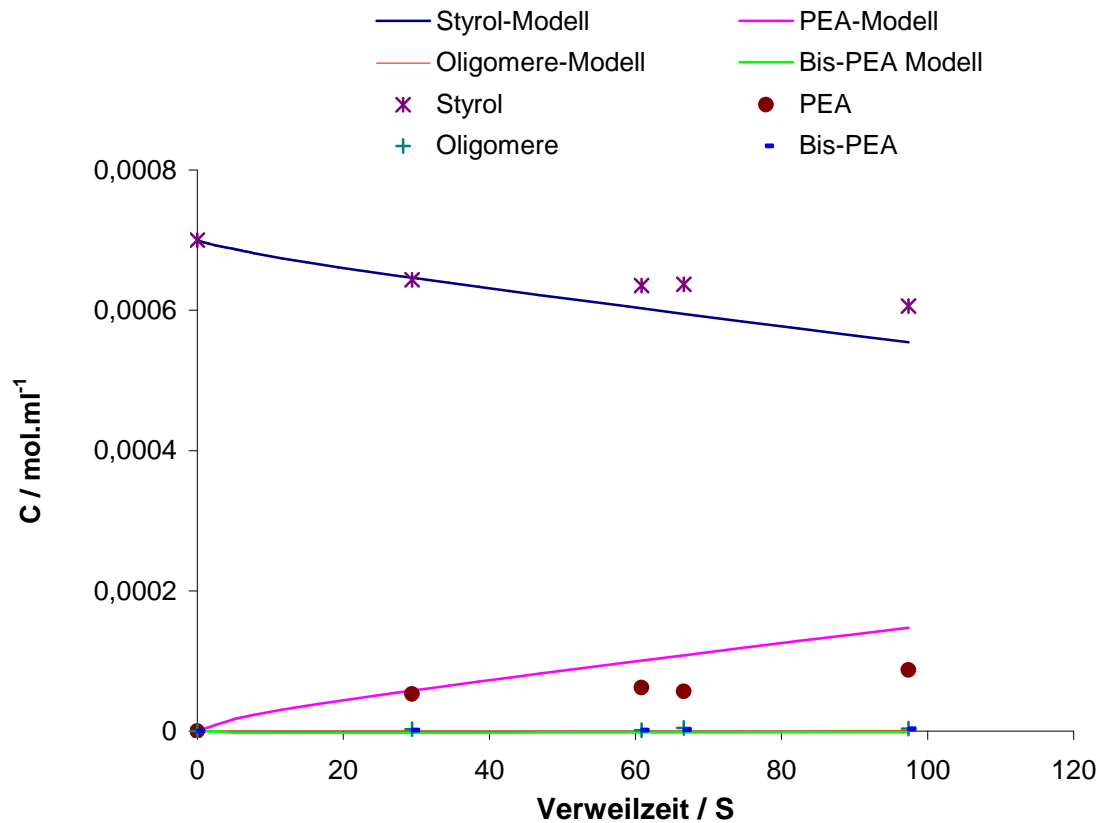


Abbildung 6.39: Umsetzung von Styrol bei 160 °C und 120 bar. Vergleich der experimentellen und der berechneten Daten.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zur Hydroaminierung von Styrol haben gezeigt, dass diese Reaktion eine Möglichkeit darstellt, 2-Phenylethylamin herzustellen. Trotz der Empfindlichkeit des Präkatalysators konnte anhand der experimentellen Daten ein einfaches kinetisches Modell erstellt werden, welches im homogenen Bereich der Reaktion eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufweist. Letztendlich können die hier vorgestellten Ergebnisse somit dazu dienen, einen Prozess zur Herstellung von 2-Phenylethylamin auf der Basis der atomeffizienten Hydroaminierung von Styrol zu entwickeln. Natürlich sind dazu noch weitere Untersuchungen notwendig, die z.B. die Integration von Recycling-Strömen betreffen. Das Ziel dieser Arbeit, die Machbarkeit der Hydroaminierung von Styrol als mögliche Syntheseroute zu 2-Phenylethylamin aufzuzeigen, ist erreicht.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

Kommerziell verfügbare Chemikalien werden bei Aldrich oder Fluka gekauft und bei Bedarf unter Argonatmosphäre umkondensiert. Organische Lösemittel wurden, wenn nicht anders erwähnt, von Aldrich in Sure/Seal™ Bottles, unter Stickstoff verpackt, verwendet.

7.2. Batch Apparatur

Die Apparatur (Abbildung 7.1) besteht aus einem 5 ml- Autoklaven aus Inconelstahl 625, der mit einem Thermoelement, einer Berstscheibe (Berstdruck 350 bar), zwei Manometern (p_1 , p_2), mehreren Hochdruckventilen (V_1 .., V_5), einem Eichgefäß (300 ml), und einem Vorratsgefäß ausgestattet ist. Die Apparatur kann evakuiert und unter Inertbedingungen befüllt und entleert werden. Vor jedem Versuch wird der Reaktor aufgeheizt und evakuiert. Danach werden die Reagenzien, falls sie flüssig sind, durch die Auslassöffnung im Argongegenstrom mit Hilfe einer Spritze in den Autoklaven gegeben. Falls die Reagenzien Feststoffe sind, werden sie in der Handschuhbox als erstes in den Reaktor gegeben und dieser wird anschließend evakuiert. Anschließend wird die gewünschte Menge von Ammoniak einkondensiert, wobei der Autoklav gekühlt wird. Die Verwendung eines Eichgefäßes ermöglicht die Berechnung der Ammoniakmenge, die in den Autoklaven einkondensiert wurde.

Nach dem idealen Gasgesetz: $N = pV/RT$

p : Ammoniakdruck

V : Eichgefäßvolumen + Totvolumen = 312,7 ml

R : Ideale Gaskonstante

T : Raumtemperatur

Die Beheizung des Reaktors erfolgt in einem Rohrofen, wobei der Reaktor von der Apparatur durch Schließen des Absperrventils V_8 abgetrennt wird.

Nach demselben Prinzip wurden auch Autoklaven mit anderen Volumina eingesetzt. Im Fall des 160 ml-Volumenreaktor war die Methode der Ammoniakdosierung über

das Eichgefäß nicht mehr praktikabel, die einkondensierte Menge von Ammoniak wurde gewogen.

In den Hydroaminierungsexperimenten wurde teilweise eine Isco-Pumpe (Abbildung 7.2) eingesetzt, die es ermöglichte, das Edukt unter inerten Bedingungen auch gegen Druck in den Reaktor zu fördern. Das Edukt wurde nach dem Erreichen der Reaktionsbedingungen in den Reaktor eingespritzt und die Reaktion gestartet. So wurde das Ablaufen von Nebenreaktionen während der Aufheizphase des Reaktors vermieden.

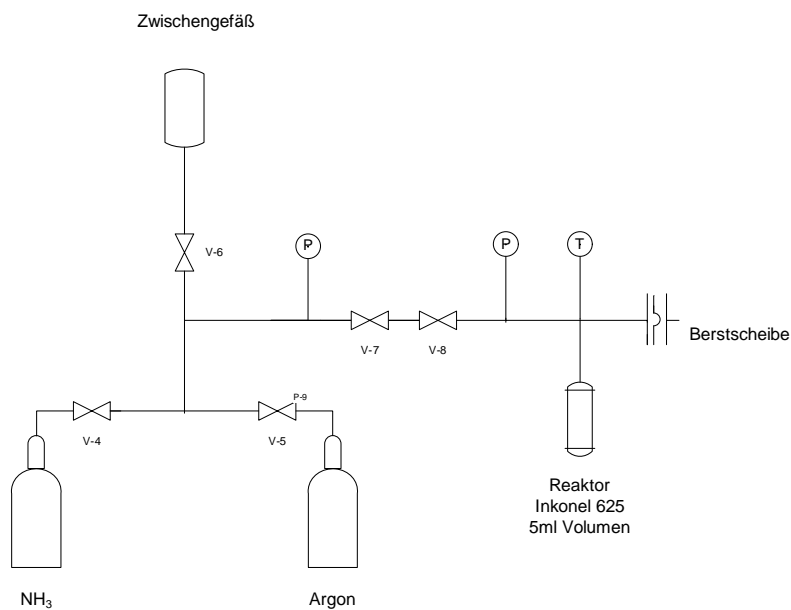


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Batch-Reaktorsystems zur Durchführung von Reaktionen in sc Ammoniak.



Abbildung 7.2: Foto der Batchapparatur mit der Isco-Pumpe.

7.3. Messungen des Opaleszenzpunktes

Die Apparatur (Abbildung 4) besteht aus einer Sichtzelle aus korrosionsbeständigem Inconel 625 mit einem Innenvolumen von 30 ml, bestückt mit einem internen Thermoelement und Berstscheibe (Berstdruck 30 MPa). Die zylindrischen Bohrungen sind mit zwei Saphirfenstern verschlossen, welche durch Teflonringe abgedichtet sind. Dies ermöglicht eine visuelle Beobachtung der Vorgänge im Zelleninneren. Für eine bessere Beobachtung ist eine Kamera an das Ende der zylindrischen Bohrung angebracht und direkt mit einem Bildschirm verbunden. Vor jedem Experiment wird die Apparatur mit Hilfe einer Membranpumpe evakuiert und mit Argon gespült, unter inerten Bedingungen werden die gewünschten Mengen flüssiger Komponenten eingefüllt, dann wird die Sichtzelle verschlossen und einmal kurz evakuiert. Anschließend wird die gewünschte Ammoniakmenge mittels einer Handspindelpresse (1000 ml Volumen) eindosiert.

Die Durchmischung im Autoklav erfolgt mit einem Magnetstab.

Die Sichtzelle ist durch ein Heizband temperiert. Der Opaleszenzpunkt kann durch die Änderung der Farbe in der Sichtzelle verfolgt werden. Die entsprechende Temperatur und der Druck werden abgelesen und protokolliert. Da die Beobachtung des Opaleszenzpunktes rein visuell erfolgt, wird die Messung für eine Mischung mehrere Male durchgeführt. Man erhitzt weiter bis zum einphasigen System, dann wird die Heizung ausgeschaltet. Man beobachtet den Opaleszenzpunkt beim Abkühlen erneut. Falls die Menge des Ammoniaks nicht ausreicht, um den Opaleszenzpunkt zu erreichen, kann man durch langsame Nachdosierung die Ammoniakmenge erhöhen und die Messung wiederholen. Die Ammoniakmenge wird im Reaktor erhöht und die Messung wiederholt.

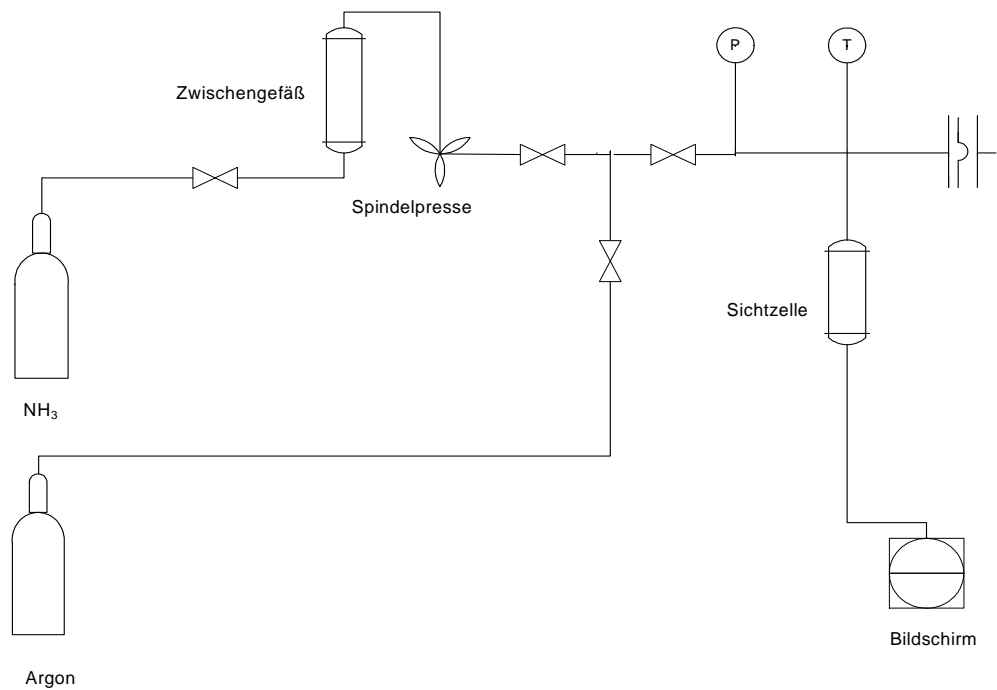


Abbildung 7.4: Schematische Darstellung der Anlage zur Bestimmung des Opaleszenz-Punktes.

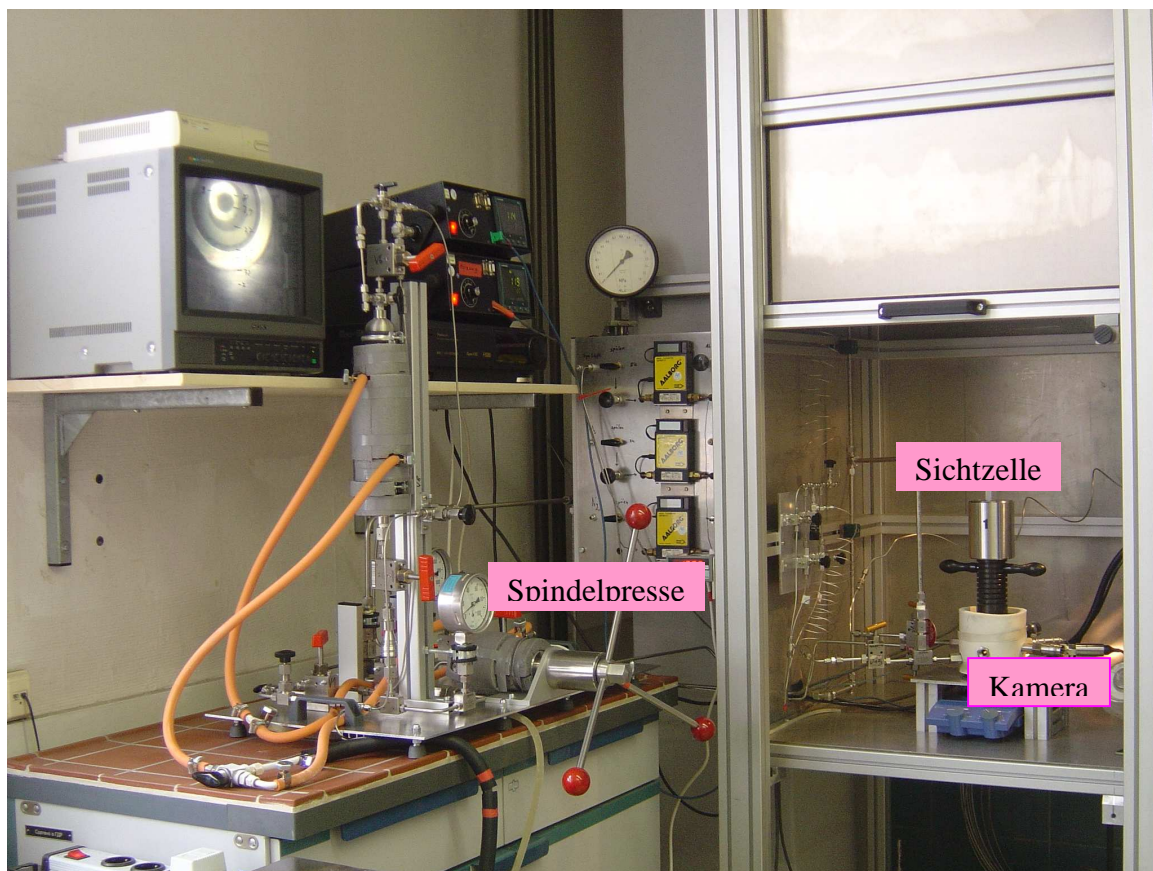


Abbildung 7.5: Foto der Anlage zur Bestimmung des Opaleszenzpunktes.

7.4 Kontinuierliche Apparatur

Zur Durchführung der Hydroaminierungsversuche wurde eine kontinuierliche Apparatur konzipiert (Abbildung 7.6).

Die Apparatur wurde für Reaktionsbedingungen bis 350 °C und 40 MPa sowie Massenströmen, in Abhängigkeit der Dichte des verwendeten Reaktionsmediums mit Verweilzeiten von 0,5 bis 7 min im Reaktor ausgelegt. Das Herzstück der Anlage bilden zwei austauschbare Strömungsrohrreaktoren aus Inconel 625:

1. Länge: 820 mm, i. D: 8 mm (für lange Verweilzeiten)
2. Länge: 500 mm, i. D: 8 mm (für kurze Verweilzeiten)

Über eine Hochdruckkolbenpumpe (HPLC Bischoff 2250, Pumpenkapazität 5 ml/min) mit gekühltem Pumpenkopf wird Ammoniak aus einer Steigrohrflasche gefördert. Die Kühlung der Ammoniakleitungen sowie des Pumpenkopfes auf -10 °C erfolgte mit Ethylenglykol, um den Ammoniak sicher in flüssiger Form zu fördern.

Die Reaktorheizungen werden eingeschaltet, in der Apparatur baut sich ein Vordruck auf, was das Fördern für die HPLC-Pumpen erleichtert. Sind die Reaktionsbedingungen im Reaktor erreicht, erfolgt das Pumpen der Katalysatorlösung für 10 min, um den Reaktor mit Katalysator zu konditionieren. Anschließend wird die Reaktion durch Beginn der Förderung des Substrats (Styrol) gestartet.

Die ⁿBuLi-Lösung und das Styrol werden jeweils direkt aus Vorratsbehältern mit Hilfe von Kolbenpumpen gefördert (HPLC Bischoff Pumpe 2200, Pumpenkapazität 5ml/min).

Das Heizen des Reaktors erfolgt mittels zweier Heizbänder mit einer Leistung von 250 und 700 Watt der Firma Horst. Der Grund für die Verwendung von zwei Heizungen besteht in der Möglichkeit, so zwei voneinander unabhängige Heizzonen zu realisieren, um eine einheitliche Temperatur über den Reaktor zu erreichen. Dies ist nötig, weil es keinen Vorheizer gibt, der die Reaktionskomponenten auf Reaktionstemperatur bringt. Der Reaktor ist mit einem Keramikisolierband umwickelt, um Wärmeverlust zu verhindern. Zur Steuerung der Heizleistung sind die Heizungen mit der Labbox verbunden. Die Temperatur wird mit drei PT 100 -Thermoelementen erfasst. Der Druck wird mittels eines Drucksensors direkt abgelesen und über ein pneumatisches Druckhalteventil der Firma Tescom aus Edelstahl (Modell 26-1700) geregelt. Der Druckregler wird auf 50 °C beheizt, um den durch die Ammoniakverdampfung bedingten Temperaturabfall zu vermeiden.

Nach dem Durchfließen der Reaktionsmischung durch den Reaktor, gelangt sie in einen 160 ml Autoklaven aus Inconel 625, der als Phasentrenner dient, um eine Verminderung der Leistungsfähigkeit des Druckhalteventils z. B. durch Ablagerung des Katalysators oder eventuell vorhandenen Oligo- bzw. Polymeren des Styrols zu vermeiden. Dieser Schutz wird durch den Einbau eines Mikrofilters von der Firma Swagelok (ss-6Tf-MM) vor der Passage durch das pneumatische Druckregelventil komplettiert. Nach Verlassen des Druckhalteventils gelangt die Reaktionsmischung in einen Glasbehälter, in dem Flüssig- und Gasphase getrennt werden. Die Gasphase wird in die Abluft entlassen. Nach Beendigung des Versuchs werden die komplett vereinigten, flüssigen Phasen homogenisiert und analysiert.

Die Anlage wird durch ein Labbox-System in Kombination mit der Lab-Vision Software gesteuert.

Das Gerät ist ausgestattet mit 4 PT100-Eingängen, 4 analogen Eingängen zum Anschluss analoger Drucksensoren, 8 analogen Ausgängen sowie 4 PID-Reglern für die Temperatur.

Lab Vision ist ein modulares Visualisierungs-, Automatisierungs- und Software-System für das Automatisierungsgerät von HiTec Zang. Es wird zur Überwachung, Steuerung und Regelung des Prozesses verwendet. Alle Vorgänge werden auch archiviert und protokolliert.

Um die Regelung zu ermöglichen, erfolgt eine Programmierung auf dem Designer-Blatt, wo Anzeige- und Bedienelemente mit Fließbild als Funktionsbausteine erstellt werden.

Die Bedienung der Oberfläche des Designers erfolgt kontextorientiert. Durch Klicken wird ein Menu-Bildschirm aufgerufen oder ein Objekt aktiviert. Um visuell Eigenschaften und Parameter zu ändern, wird die Verknüpfung mit dem Datenpunkt hergestellt. Änderungen von Parametern erfolgen mit dem Arbeitsblatt, welches analog zum Designerblatt aufgebaut ist und auch die Änderung der verschiedenen Parameter mit der Zeit verfolgt.

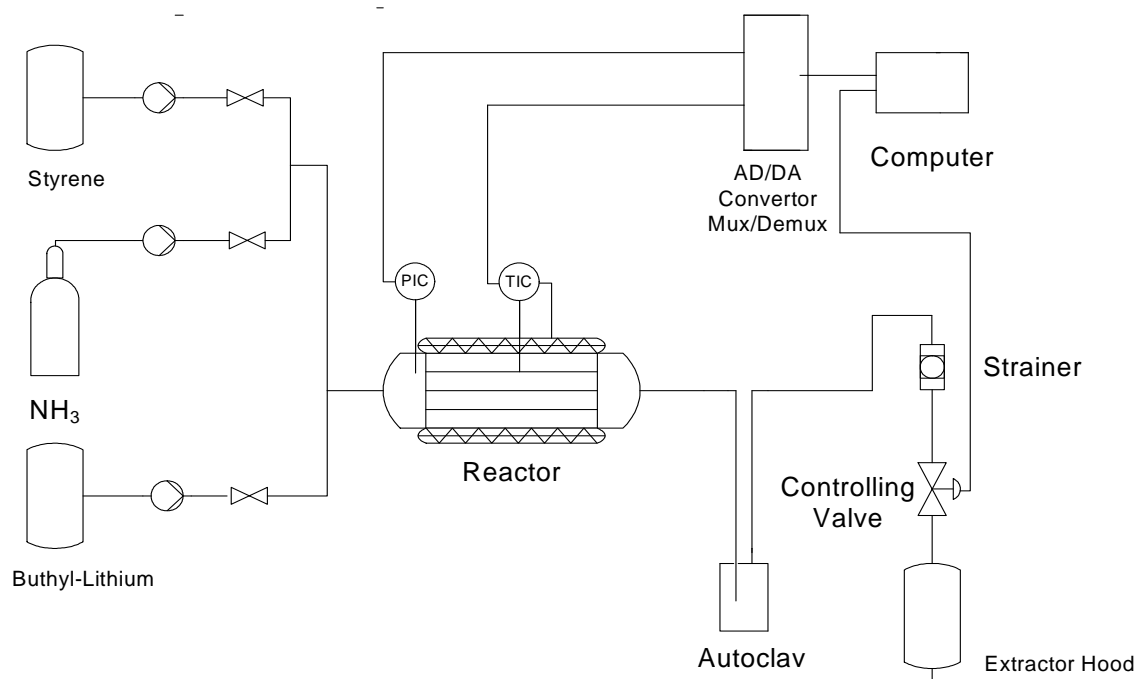


Abbildung 7.6: Schematische Darstellung der kontinuierlichen Anlage.

7.4.1 Vorbereitung der Katalysator Lösung:

Der Katalysator BuLi (Butyllithium) ist als 1,6 molare Lösung in Hexan kommerziell verfügbar. 100 ml dieser Lösung werden unter inerten Bedingungen auf 1,1 l Volumen mit Hexan verdünnt, diese Lösung wird dann als Präkatalysatorlösung in das System mittels einer HPLC-Pumpe gefördert.

7.5 Analytik

7.5.1 GC-MS

Zur qualitativen Analyse wurde ein Gaschromatograph von der Firma Hewlett Packard (Modell HP 5890) mit gekoppeltem Massenspektrometer verwendet (Säule DB 5 der Firma Supelco, Filmdichte $0,25 \mu\text{m}$, 32 mm Innendurchmesser, 25m lang).

Temperaturprogramm:

Endtemperatur 280°C

Initialtemperatur 50°C ,

Detektortemperatur 280°C

Split Injektion

Säule Maximaltemperatur 325 °C

Heizrate 1 °C / 1 min

Trärgas: Helium

7.5.2 GC-FID

Für die quantitativen Analysen wird ein Agilent Technologies GC (Modell 6890) gekoppelt mit einem Flammen-Ionisationsdetektor verwendet.

Die Säule ist von der Firma Supelco (DB225 Filmdichte 0,25 µm, 32 mm Innendurchmesser, 30m lang)

Temperaturprogramm:

Endtemperatur: 240°C

Initialtemperatur: 40°C

Detektortemperatur: 280°C

Splitinjektion

Trärgas: Helium

Heizrate 0,5 °C / 1 min

Injektionstemperatur: 240 °C

Säule Maximaltemperatur: 240 °C

7.5.3 Durchführung der Analysen

Um eine höchstmögliche Reproduzierbarkeit zu erreichen und um Fehler durch die Probenahme zu vermeiden, wird die Probenahme standardisiert.

*** Für die Batch Versuche**

Die Reaktionsmischung wird in einem 25 ml-Maßkolben mit Hexan aufgefüllt, externer Standard wird zugegeben (0,3 ml Dekan). 1 ml dieser Lösung wird analysiert.

Die Kalibrierung wurde anhand von 5 verschieden konzentrierter Lösungen durchgeführt und die Kalibrierkonstanten berechnet (Retentionszeiten siehe Tabelle 7.1).

Tabelle 7.1 : GC-MS Retentionszeiten der Substanzen.

Retentionszeit (min)	Komponente
8,5	Styrol
13,5	Dekan
16,23	PEA
20,80	TDA
27,2	Bis- PEA

* Für die kontinuierlich geführten Versuche

Die vereinigten flüssigen Phasen aus einem Versuch werden homogenisiert, davon werden 200 µl entnommen, in ein GC-Fläschen überführt, mit Hexan auf 1,5 ml Volumen aufgefüllt und die Lösung analysiert.

Die Quantifizierung der Ergebnisse sollte zuerst über einen internen Standard (Dekan) erfolgen.

Tabelle 7.2: GC-FID Retentionszeiten der Substanzen.

Retentionszeit (min)	Komponente
7,5 - 8,1	Styrol
10,54 - 11,12	Dekan
18,8 - 19,2	PEA
34	Bis- PEA

7.5.4 Auswertung der Analysenergebnisse

Um das Reaktionsnetzwerk zu beschreiben, berechnet man die dimensionslosen Größen wie Umsatz, Selektivität, Ausbeute, die sich aus den GC-MS und GC-FID Daten berechnen lassen

Der Umsatzgrad zeigt an, welcher Anteil eines Ausgangsstoffes *i* beim Verlassen des Reaktors in andere chemische Stoffe durch chemische Reaktion umgewandelt wurde:

$$U_i / \% = \frac{C_0(i) - C(i)}{C_0(i)} \cdot 100 \quad (7.1)$$

U_i : Umsatzgrad des Eduktes i

C_0 : Anfangskonzentration des Eduktes

C_i : Endkonzentration des Eduktes i

Die Ausbeute A_j zeigt an, welcher Anteil eines Eduktes i beim Verlassen des Reaktors in das gewünschte Produkt j durch eine chemische Reaktion umgewandelt wurde.

$$A_j / \% = \frac{v_i}{v_j} \frac{C(j) - C_0(j)}{C_0(i)} \cdot 100 \quad (7.2)$$

A_j : Ausbeute des Produktes j

v_i : Stöchiometrischer Koeffizient des Eduktes i

v_j : Stöchiometrischer Koeffizient des Produktes j

Die Selektivität S_j einer chemischen Umsetzung gibt an, welcher Anteil des insgesamt umgesetzten Ausgangsproduktes i unter Berücksichtigung der Stöchiometrie in das gewünschte Zielprodukt j umgesetzt wurde:

$$S_j / \% = \frac{v_i}{v_j} \frac{C(j) - C_0(j)}{C_0(i) - C(i)} \cdot 100 = \frac{v_i}{v_j} \frac{A_j}{U_i} \cdot 100 \quad (7.3)$$

S_j : Selektivität vom Produkt j

Bei der Berechnung wurde dabei von Dichten ausgegangen, wie sie tabellarisch für reines Ammoniak unter den Reaktionsbedingungen bekannt sind, da die reale Dichte des Systems nicht bekannt ist.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Potenzial von überkritischem Ammoniak als Reaktionsmedium für organische Reaktionen untersucht, in denen der Ammoniak gleichzeitig als Reaktant fungiert.

Potenzielle Vorteile bei der Verwendung von Ammoniak sind:

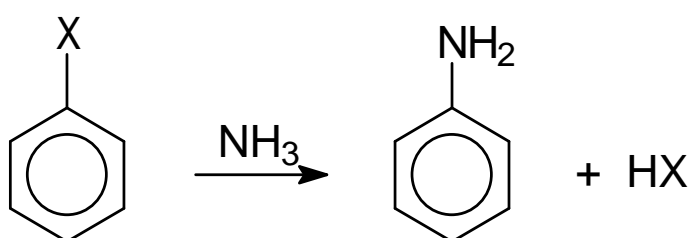
- Mildere Reaktionsbedingungen in sc Ammoniak in Vergleich mit anderen überkritischen Fluiden (SCW)
- Homogene Betriebsweise durch Kontrolle des Phasenverhaltens
- Anpassen der physiko-chemischen Eigenschaften der Lösung über Druck und Temperatur
- Unterdrücken von Folge- und Nebenreaktionen durch die Verdünnung des Systems mit Ammoniak
- Erhöhung der Selektivität

Unter dem Aspekt des Einsatzes von sc Ammoniak als Solvens und Reaktant wurden im Rahmen dieser Arbeit drei Aminsynthesen zunächst in Batch-Autoklaven untersucht:

1. Katalysatorfreie Reaktion von substituierten Benzolen
2. Katalysatorfreie Reaktion von Isocyanaten oder ihren Produktionsrückständen mit Ammoniak.
3. die katalysierte Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak.

1. Ammonolyse von substituierten Benzolen

Die Ammonolyse von substituierten Benzolen zu Anilin liefert sehr hohe Selektivitäten bis zu 95 % allerdings bei niedrigen Umsätzen (<20%), was für eine industrielle Anwendung nicht ausreichend war. Die besten Umsätze konnten für Nitrobenzol oder Phenol erreicht werden, wohingegen die Halogenbenzole generell Umsätze von deutlich unter 10 % aufwiesen.



Der Mechanismus der Substitution konnte anhand der disubstituierten Derivate durch Analyse des Produktgemisches aufgeklärt werden.

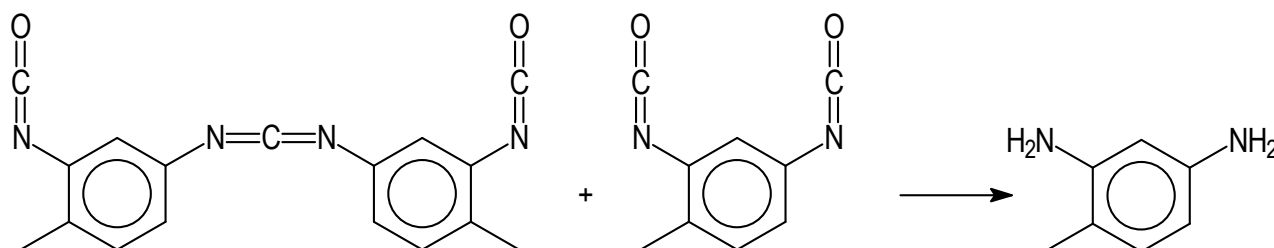
Die Substitution der Reste am Aromaten erfolgt bevorzugt über eine nukleophile, aromatische Substitution. Ein Arinmechanismus kann für die eingesetzten Chlornitrobenzolderivate ausgeschlossen werden, weil die beobachteten Produkte mit hoher Selektivität gebildet werden.

Bei den doch schon hohen Temperaturen kam es, besonders wenn redoxaktive Phenolderivate eingesetzt wurden, durch die thermische Zersetzung des Ammoniaks zu Reduktionsreaktionen, so dass in diesen Fällen auch die Bildung der entsprechenden Benzolderivate beobachtet wurde.

2. Ammonolyse von Rückständen aus der Isocyanat-Herstellung

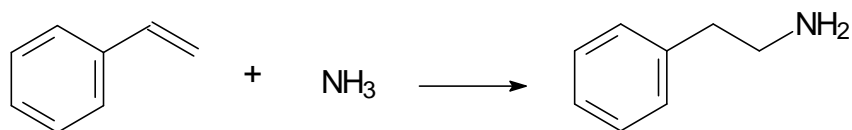
Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit die Anwendung von überkritischem Ammoniak in der Rezyklierung von industriellen Rückständen aus der Isocyanat-Herstellung von Vorteil sein könnte. Bisher werden hauptsächlich Hydrolyse, Pyrolyse oder Glykolyse angewandt.

Untersuchungen in Batch-Autoklaven mit einem Gemisch, welches Hauptbestandteile der realen Rückstände enthielt, wurden in sc Ammoniak sowie in Wasser / Ammoniak-Mischungen durchgeführt. Die Bestandteile des Gemischs haben sich in sehr hohen Ausbeuten zum gewünschten Toluoldiamin (TDA) umgesetzt.



Die realen Rückstände zeigten aber in Wasser / Ammoniak-Mischungen bessere Ausbeuten als bei der Umsetzung in purem sc Ammoniak. Diese Beobachtung ist auf die Schwerlöslichkeit und den teilweise oligomeren Aufbau der realen Rückstände zurückzuführen, die in überkritischen Wasser / Ammoniak-Mischungen aufgrund der höheren Temperatur im Vergleich zu sc Ammoniak schneller und damit quantitativ umgesetzt wurden.

3. Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak



Die Hydroaminierung von Olefinen ist eine elegante weil zu 100 % atomeffiziente Reaktion zur Herstellung von Aminen. Sie bedarf eines Katalysators, der auch die Regioselektivität der Addition des Ammoniaks an die Doppelbindung steuert.

2-Phenylethylamin (PEA) kommt als Naturstoff neben dem Theobromin als ein Bestandteil im Kakao vor. Es besitzt eine den Neurotransmittern Dopamin und Adrenalin ähnliche Struktur und hat wie diese eine anregende Wirkung.

Durch das Verhalten von sc Ammoniak als ‚organisches‘ Lösungsmittel wird die Homogenität der flüssigen Reaktionsmischung gewährleistet, was zu einem ausreichenden Katalysator-Substrat-Kontakt führt, da sich Styrol in Ammoniak unter Normalbedingungen nicht löst. Diese Homogenität des Reaktionsgemischs in Anwesenheit eines Überschusses von Ammoniak unterdrückt gleichzeitig durch einen Verdünnungseffekt das Ablaufen von unerwünschten Nebenreaktionen wie die Oligomerisierung von Styrol oder auch die Weiterreaktion des gebildeten PEA mit Styrol, so dass gute Selektivitäten erzielt wurden. Entsprechende Untersuchungen zur Homogenität des Systems wurden durch Opaleszenzpunktbestimmungen durchgeführt und ergaben, dass bei Drücken größer 120 bar und Temperaturen größer als 120°C die Mischungen homogen vorliegen sollten.

Screening-Experimente zur Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak in Batch-Autoklaven wurden bei Temperaturen bis 220 °C und Drücken bis zu 250 bar durchgeführt. Eine Reihe von Katalysatoren wurde erprobt, wobei die BuLi- und LiNH_2 -katalysierten Umsetzungen die höchsten Ausbeuten zu 2-Phenylethylamin zeigten (bis zu 60 %).

Anhand der Experimente im Batch-Autoklaven konnte ein Mechanismus für die Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak formuliert werden, welcher neben der Bildung von 2-Phenylethylamin auch die Ausbildung von Oligo- bzw. Polymeren und auch die Weiterreaktion von 2-Phenylethylamin zu Bis-PEA erklärt und als Basis zur Modellierung der Reaktion herangezogen werden konnte.

Da Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak sowie eine Optimierung der Reaktionsparameter im eingesetzten Batch-Autoklavensystem nicht möglich waren, wurde eine kontinuierlich arbeitende Versuchsanlage entwickelt und aufgebaut, mit der die Hydroaminierung von Styrol in überkritischem Ammoniak bei Drücken bis zu 400 bar und Temperaturen bis zu 500 °C sicher zu handhaben war.

Da es sich als technisch sehr schwierig herausgestellt hatte, die Hydroaminierung von Styrol an einem heterogenen LiNH_2 -Katalysator durchzuführen, wurden die Experimente in der kontinuierlich arbeitenden Apparatur mittels eines in-situ immer wieder frisch zubereiteten Katalysators durchgeführt, indem BuLi als Präkatalysator in das System eingefördert wurde. Die Kinetik der Reaktion wurde in einen weiten Parameterfeld untersucht ($120 \text{ bar} < p < 200 \text{ bar}$, $120^\circ\text{C} < T < 200^\circ\text{C}$, Verweilzeit $< 7 \text{ min}$). Es wurde das Umsatz / Selektivitäts-Verhalten der Reaktion in diesem Bereich sowie die Abhängigkeit der kinetischen Größen von den Prozessparametern aufgezeigt. Aufgrund des komplexen Phasenverhaltens der Reaktionsmischungen nach dem Abkühlen war eine kontinuierliche Probenahme nicht möglich. Die gesamte, umgesetzte Menge, die während der Versuchsdauer gesammelt wurde, wurde nach Reaktionsende homogenisiert und analysiert.

Bei allen untersuchten Reaktionen wurde 2-Phenylethylamin erhalten. Die Selektivitäten waren hoch (größer 90 % bzgl. 2-Phenylethylamin).

Die experimentell erhaltenen Daten bildeten dann zusammen mit dem Mechanismus die Basis zur Erstellung eines quantitativen kinetischen Modells für die LiNH_2 -katalysierte Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak. So lässt sie sich als in erster Ordnung bzgl. Styrol darstellen. Ihre Aktivierungsenergie wurde zu 37 kJ/mol bei 200 °C über 40 kJ/mol bei 140 °C zu 80 kJ/mol bei 120 °C berechnet. Die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten lagen in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen im Bereich von $0,04 \text{ min}^{-1}$ ($p \text{ 120 bar}$, $T: 120^\circ\text{C}$) bis $0,20 \text{ min}^{-1}$ ($p \text{ 160 bar}$, $T: 200^\circ\text{C}$).

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zur Hydroaminierung von Styrol haben gezeigt, dass diese Reaktion eine Möglichkeit darstellt, 2-Phenylethylamin herzustellen, welches in akzeptablen Ausbeuten von bis zu 60 % und mehr erhalten wurde, bei Selektivitäten von größer als 90 %. Durch den Einsatz von sc Ammoniak als Solvens und Reaktant wurde die Reaktion überhaupt erst möglich und Nebenreaktionen wurden durch den Verdünnungseffekt des Ammoniaks

unterdrückt. Trotz der Empfindlichkeit des Präkatalysators konnte anhand der experimentellen Daten ein kinetisches Modell erstellt werden, welches im homogenen Bereich der Reaktion eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufweist. Die hier vorgestellten Ergebnisse können dazu dienen, einen Prozess zur Herstellung von 2-Phenylethylamin auf der Basis der atomeffizienten Hydroaminierung von Styrol zu entwickeln. Natürlich sind dazu noch weitere Untersuchungen notwendig, die z.B. die Integration von Recycling-Strömen oder auch eine weitergehende Katalysatorentwicklung betreffen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Immobilisierung von LiNH_2 in ionischen Flüssigkeiten gute Ausbeuten an 2-Phenylethylamin in der Hydroaminierung von Styrol liefern kann. Eine andere Alternative wäre das Aufbringen des Katalysators auf einem Träger, so dass LiNH_2 als heterogener Katalysator eingesetzt werden kann, oder die Verwendung von Lithiumamid in Pellettform direkt.

Nichtsdestotrotz wurde die Machbarkeit der Hydroaminierung von Styrol in sc Ammoniak als mögliche Syntheseroute zu 2-Phenylethylamin im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigt.

8. Literaturverzeichnis

- ¹ C. A. Eckert, B. L. Knutson, P. G. Debenedetti, *Nature*, 1996, 383, 313-318
- ² J. F. Brennecke, C. A. Eckert, *AIChE*, 1989, 35, 1409-1427
- ³ Sanat K.Kumar, Keith P. Johnson 1, 15-22, 1988
- ⁴ VDI Wärmeatlas, 8 Auflage 1997, Db75, Db 91
- ⁵ Ya-Ping Sun, Marcel Dekker. Inc. *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering*
- ⁶ PG Jessop, W Leitner. *Chemical Synthesis using Supercritical Fluids* Weinheim: Wiley-VCH, 1999
- ⁷ D. J. Bochniak, B. Subramaniam, *AIChE J.* 44, 1889-1896, 1998
- ⁸ A. Jooma, B. Subramaniam. *Innovations in Supercritical fluids ACS Symposium Series N° 608*. Wachington, D.C.: American Chemical Society, 1995
- ⁹ B. Subramaniam, B. J. McCoy, *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, 504-508
- ¹⁰ D. C. Wynne, P. G. Jessop, *Ang. Chem. Int. Ed.* 38, 1143-1144, 1999
- ¹¹ D. Wynne.; M Olmstead, P. Jessop, *Am. Chem. Soc* 2000, 122(32), 7638-7647
- ¹² P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Dritte, korrigierte Auflage, S.228 Weinheim: Wiley-VCH, 1996
- ¹³ Van Konynenburg, R.L Scott, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser A* 1980, 298, 495-540
- ¹⁴ W. B. Streett, in Paulaitis et al, *Chemical Engeneering at Supercritical Fluid Conditions*, Ann Arbor Science 1983, 3-30
- ¹⁵ R. Van Eldik, T. Asano, WI le Noble. *Activation and reaction volumes in solution.* 2. *Chem. Rev.* 89: 549-688, 1989
- ¹⁶ K. P. Johnson, C. Haynes, *AIChE J* 33: 2017-2026, 1987
- ¹⁷ Robert Schlögl, *Angew. Chem.* 2003, 115, 2050-2055
- ¹⁸ D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, 1999, 111, 3180-3196
- ¹⁹ VDI-Wärmeatlas 8. Auflage 1997, Db 78, 79
- ²⁰ Stephan Flicker, *Dissertation : Metallorganische Katalyse in überkritischem Wasser* 2003 , Universität Heidelberg
- ²¹ W. Mormann, J. Demeter, T. Wagner, 2001, 163, 49-57
- ²² Francois Cansell, Jean Etourneau, Cyril Aymnier, Anne Lopinet, . *Mater. Chem.* 2004, 14, 228-232

-
- ²³ Shaoning Wang, Martin Karpf, Frank Kienzle, J. Supercritical Fluids 15 (1999) 157-164
- ²⁴ A. Baiker, T. Mallat, A. Fischer, J. of Catalysis 182, 289-291 (1999)
- ²⁵ A. Baiker, T. Mallat, A. Fischer, Angew. Chem. Int. Ed 38, 351 (1999)
- ²⁶ M. Fedtke, W. Pritzkow, G. Zimmermann Lehrbuch der Technischen Chemie, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1992
- ²⁷ K. Weissermel, H.J. Arpe Industrielle Organische Chemie S 54
- ²⁸ K. Weissermel, H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 1994, VCH, Weinheim
- ²⁹ J. Becker, W. F. Hölderich, Catalysis Letters, 1998, 54, 125-128
- ³⁰ A. Hagemeyer, R. Borade, P. Desrosiers, S. Guan, D. M. Lowe, D. M. Poojary, H. Turner, H. Weinberg, X. Zhou, R. Armbrust, G. Fengler, U. Notheis, Applied Catalysis Today, 2002, 227, 43-61
- ³¹ N. Katada, S. Kuroda, M. Niwa, Applied catalysis A: General, 1999, 180 L1-L3
- ³² N. Katada, T. Doi, T. Shinmura, S. Kuroda, M. Niwa, Science and Technology in Catalysis, 2003
- ³³ N. Goetz, P. Jacobs, L. Hupfer, H. Toussaint, W. Reiss, Verfahren zur herstellung von Cycloaliphatischen und/oder aromatischen Amine, EP B1 0 053696, 1981
- ³⁴ V.A. Semikolenov, M.E. Boldyreva, Yu. V. Shmidt, A. G. Stepanov, J Molecular Catalysis, 1989, 55, 415-428
- ³⁵ M. Beller, Statusbericht 2 des FORKAT-Teilprojekts B5: Neue Katalysatoren für die C-N Bindungsknüpfung 17.03.2000
- ³⁶ Norbert Auner, Research Notes Working Paper series, 2004, 11
- ³⁷ Y. Ohtsuka, C. Xu, D. Kong, N. Tsubouchi, Fuel, 2004, 83, 685-692
- ³⁸ F. M'Halla, J. Pinson, J. M. Savéant, Am. Chem. Soc. 1980, 102, 4120
- ³⁹ K.P. C.Vollhardt, N. E. Schore, Organische Chemie, Dritte Auflage, Seite 1091, Weinheim: Wiley-VCH, 1996
- ⁴⁰ Dissertation von Dirk Nünnecke, Elektrochemische Enthalogenierung chlorierter Aromaten mittels Nickel(II)komplexen , Universität Hamburg, 2000
- ⁴¹ Methode of manufacturing compounds of amine aromatic series, JP 202001-151735
- ⁴² Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bericht Januar 2007
- ⁴³ Cassata, John R. (Sulphur, LA) Process for deactivating toluene diisocyanate distillation residue, 1978, US 4091009

-
- ⁴⁴ H. Ulrich, A. Odinak, B. Tucker, A. A. R. Sayigh, *Polymer Engineering and Science*, 1978, 18 (11), 844-848
- ⁴⁵ L. R. Mahoney, S. A. Weiner, F. C. Ferris, *Environ. Sci. Tech*, 1974, 8, 135
- ⁴⁶ J.L. Gerlock, J. Braslaw, R. L. Mahoney, F.C.Ferris, *J. Poly. Sci*, 1980, 18, 541
- ⁴⁷ G.A. Campbell, W. C. Meluch, *Environmental Science & Technology*, 1976, 10 (2) 182-185
- ⁴⁸ N. Satoshi, K. Osamu, N. Yoshiyuki, F. Ryuichi, Y. Masahiro, K. Katsuhisa, M. Terukazu, S. Shigetoshi, N. Takao, Process for hydrolyzing and recycling a polyurethane
Kabushiki Kaisha Kobe Seiko Sho, 2003, US patent 6630517
- ⁴⁹ H. Kee-do, H. Joo-hee, C. Chang-mo, S. Young-ho, S. DO, H. Gi-woo Method for recovering Toluene diamine from high boiling tar residue discharged from toluene diisocyanate preparation process, , WO 108656, 2004
- ⁵⁰ Mcelroy, Wilbur R, *Polyurethane plastics*, 1967, US Patent 3300417
- ⁵¹ H. Albert, W. Tacke, Method of recovering polyols from scrap polyurethane foam, US2998395
- ⁵² H. Lenz, W. Mormann, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1992, 57, 305-310
- ⁵³ M. Fiene, R. Böhling, E. Stroefer, H. Vogel, F. Mesri, Verfahren zur Aufarbeitung von Isocyanataddukten, DE102005027814A1
- ⁵⁴ H. Sabelli, P. Fink, J. Fawcett, C. Tom, *J. Europsychiatry*, 1996, 8 (2) 168-171
- ⁵⁵ A. szabo, E. Billett, J. Turner, *Br. J. Sports Med.* 2001, 35(5), 342-343
- ⁵⁶ J.A. Seijas, M. P. Vázquez-Tato, C. Entanza, *Tetrahedron Letters*, 1998, 39, 5073-5076
- ⁵⁷ M. G. Saulnier, Zimmerman, C. P. Stuzynski, X. Sang, U. Velparthi, M. Wittman, D. B. Frennesson, *Tetrahedron Letters*, 2004, 45, 397-399
- ⁵⁸ Beilstein, Band 12, Vierte Auflage, 1092-1099
- ⁵⁹ J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* 2002, 344, 795-813
- ⁶⁰ Christian Gunnar Haltung, Dissertation Katalytische Aminierung von Alkenen und Alkine, Technische Universität München, 2001
- ⁶¹ R. J. Schlott, J. C. Falk, K. W. Narducy, *J. Org. Chem.* 1972, 37(26), 4243-4245
- ⁶² W. Domeier, J. N. Armor, W. F. Hölderich, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 156, 255-266

-
- ⁶³ a) J. M. Smith, H. C. van Ness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics Vol. 4 McGraw-Hill, 1987. b) F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Brau, G.C. Pimental, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Carnegie Press, Pittsburgh, 1953
- ⁶⁴ J. E. Huheey, Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 1066-1070, Walter de Gruyter, Berlin, 1995
- ⁶⁵ D. R. Coulson, Tetrahedron Letters, 1971, 5, 429
- ⁶⁶ M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, T. E. Müller, A. Zapf, J. Organometallic Chemistry, 1998, 566, 277- 285
- ⁶⁷ M. R. Gagne, C. L. Stern, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc, 1993, 114, 275
- ⁶⁸ Y. Li, J. T. Marks, J. Am. Chem. Soc , 1996, 118, 3770
- ⁶⁹ H. Lehmkuhl, D. Reinehr, J. Organometallic Chemistry, 1973, 55, 215
- ⁷⁰ P. G. Pez, J. E. Galle, Pure & App. Chem, 57(12), 1917-1926
- ⁷¹ V. Taglieber, W. Hoelderich, R. Kummer, W. D. Mross, G. Saladin, Verfahren zur Herstellung von Aminen EP 0133938B1, 1985
- ⁷² M. Gorol, N. C. Mosch-Zanetti, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, Z. Anorg. Allg. Chem, 2000, 626, 2318; C. G. Barry, E. C. Tumey, C. S. Day, G. Saluta, G. L. Kucera, U. Bierbach, Inorg. Chem, 2002, 41, 7159; A. H. Krotz, J. K. Barton, Inorg. Chem, 1993, 32, 599
- ⁷³ R. Juza, K. Opp, Z. Anorg. Allg. Chem., 1951, 266, 313-325
- ⁷⁴ R. Juza, Angw. Chem., 1964, 7, 290-300
- ⁷⁵ P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2000 , 39, 3772
- ⁷⁶ P. Wasserscheid, Chem. in unserer Zeit, 2003, 37 (1), 51-63
- ⁷⁷ E. Hahne, U. Groß, G. Barthau, Wärme und Stoffübertragung, 1987, 21, 155-162
- ⁷⁸ A. Einstein, Annalen der Physik, 1910 Band 33,
- ⁷⁹ VDI-Wärmeatlas, 8. Auflage 1997, Db 78, 79
- ⁸⁰ Organikum, 16., bearbeitete Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986, S.266

9. Anhang

9.1 Tabelle Experimente der Hydroaminierung

Tabelle 9.1: Hydroaminierung von Styrol im Batch-Versuch.

N°	T / °C	p / bar	τ / h	Katalysator	NH ₃ /Styrol (Mol/Mol)	U%	A (PEA) %	A (Bis-PEA) %	A Nebenprodukte %	A Alkyl. Prod. %	S PEA %
1	130	115	5	NH ₄ Cl	121,33	23,00	0,00	0,00	21,80	1,20	0,00
2	130	115	11	Rh-Kom	160,00	20,13	0,00	0,00	18,83	1,30	0,00
3	154	150	24	Na	21,50	8,81	5,76	0,00	2,25	0,80	65
4	140	90		LiNH ₂ (IL)	15,60	69,76	33,71	10,36	55,33	0,60	34
5	180	180		LiNH ₂ (IL)	18,20	64,90	37,80	0,00	24,10	3,00	58
6	180	200		LiNH ₂ (IL)	20,80	66,80	34,35	2,42	29,97	5,50	48
7	180	243	12	BuLi	39,35	95,00	3,70	0,00	54,00	37,00	4
8	218	200	1	BuLi	162,50	60,00	12,11	2,20	18,00	27,00	20
9	184	160	12	BuLi	14,89	73,80	15,41	6,20	32,00	19,90	21
10	154	140	16	BuLi	52,03	89,56	16,58	2,38	50,00	20,00	19
11	186	140	16	LiNH ₂	21,64	77,00	15,34	14,28	27,00	12,00	22
12	130	120	1	LiNH ₂	385,19	91,80	39,40	21,10	25,00	5,20	43
13	140	146	2	LiNH ₂	14,87	38,50	29,60	1,00	9,00	0,00	75
14	132	80	24	LiNH ₂	79,90	86,82	20,66	31,59	27,77	6,80	24
15	170	145	2	LiNH ₂	17,25	65,00	26,54	23,58	14,88	1,70	40
17	156	150		LiNH ₂	22,36	9,10	3,80	1,80	3,30	0,20	42
18	155	145	16	LiNH ₂ Insitu	57,65	89,70	38,57	8,20	39,00	3,90	43
19	156	140	15	LiNH ₂ Insitu	40,19	3,11	1,00	0,00	1,91	0,20	32
20	158	195	20	LiNH ₂ Insitu	49,84	4,73	0,50	0,00	3,19	1,28	10
21	154	140	6	LiNH ₂ Insitu	57,87	67,10	35,65	6,28	15,78	9,38	53
22	155	160	2	LiNH ₂ Insitu	38,50	80,07	59,64	1,38	5,94	13,11	74
23	125	100	2	LiNH ₂ Insitu	55,03	98,69	58,67	26,40	11,12	2,50	59
24	145	60	1	LiNH ₂ Insitu	37,94	75,41	21,61	36,46	15,59	1,75	29
25	60	1	24	LiNH ₂ (THF)	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle 9.2: Übersicht Reaktionsbedingungen, Umsätze, Ausbeute zur LiNH_2 -katalysierten Hydroaminierung von Styrol in Ammoniak

Versuch	T °C	p bar	τ min	U %	A (PEA) %	S(PEA) %	S(Bis-PEA)%	A(Olig) %
Konti69	140	200	4,1014	48,84	44,89	91,92	6,53	0,76
konti70	140	200	4,0872	47,89	44,23	92,36	5,93	0,83
konti71	140	200	3,9698	51,32	43,22	84,22	11,77	2,10
konti72	140	200	4,9581	53,62	48,15	89,79	8,06	1,16
konti73	140	200	4,4426	47,78	43,13	90,26	7,05	1,30
konti74	160	200	3,2664	57,02	51,02	89,46	8,63	1,10
konti75	160	200	3,4389	56,89	50,96	89,57	8,57	1,06
konti76	160	200	3,7814	56,27	48,35	85,93	11,88	1,25
konti77	120	200	4,5836	35,54	32,48	91,38	5,39	1,16
konti78	120	200	3,8218	24,86	23,16	93,16	3,29	0,89
konti79	120	200	5,0011	32,63	29,21	89,52	6,57	1,29
konti80	120	200	4,8863	25,38	23,00	90,66	4,60	1,22
konti81	160	140	1,2915	19,43	18,41	94,79	3,12	0,41
konti82	160	140	1,4001	24,44	21,86	89,44	6,47	1,01
konti83	160	140	1,5630	26,34	24,33	92,36	5,09	0,68
konti84	140	140	2,8383	74,83	69,91	93,43	3,93	2,01
konti85	140	140	3,3222	44,06	39,47	89,60	5,63	2,15
konti86	140	140	3,0703	30,08	27,91	92,78	4,35	0,87
konti87	140	140	3,3252	32,23	27,95	86,72	7,06	2,05
konti88	140	140	3,7634	33,55	30,61	91,23	6,08	0,91
konti89	120	140	3,8708	27,87	25,00	89,71	3,52	1,92
Konti90	120	140	4,6266	26,29	24,13	91,78	4,32	1,04
konti91	120	140	4,2186	27,18	24,98	91,88	3,88	1,17
konti92	120	140	4,7126	26,10	24,13	92,46	3,74	1,00
konti93	120	140	5,2169	26,68	24,84	93,11	4,04	0,77
konti94	120	140	4,3340	27,89	26,21	93,97	3,23	0,79
konti95	140	200	4,4850	46,96	43,16	91,92	5,86	1,06

Versuch	T °C	p bar	t min	U %	A (PEA) %	S(PEA) %	S(Bis-PEA)%	A(Olig) %
konti96	160	200	3,6747	51,82	47,40	91,48	7,33	0,62
konti98	120	120	4,5968	22,78	21,41	93,97	3,38	0,61
konti99	120	120	3,9730	24,48	23,14	94,53	3,66	0,44
konti100	120	120	5,0812	21,28	19,76	92,85	4,20	0,63
konti101	140	120	1,3938	22,08	20,99	95,03	2,87	0,47
konti102	140	120	1,4901	22,43	21,32	95,04	3,07	0,43
konti103	140	120	1,6590	22,92	21,71	94,72	3,63	0,38
konti104	160	120	0,9352	6,53	6,08	93,11	3,27	0,24
konti105	160	120	1,0142	9,27	8,85	95,53	2,17	0,21
konti106	160	120	1,1102	9,01	8,09	89,74	3,19	0,64
konti107	140	120	1,3938	21,84	20,71	94,81	2,90	0,50
konti108	140	120	1,4454	24,52	23,23	94,75	3,30	0,48
konti109	140	140	3,1226	33,70	31,61	93,81	4,03	0,74
konti110	140	120	1,6624	28,38	26,37	92,90	4,46	0,75
konti111	140	200	4,5811	49,24	44,57	90,53	7,54	0,96
konti112	140	200	7,0574	62,04	56,54	91,14	6,49	1,49
konti113	160	200	6,3728	63,91	57,96	90,69	7,55	1,13
konti114	140	200	7,2895	61,92	56,72	91,60	6,55	1,16
konti115	160	200	5,3035	64,15	58,42	91,07	7,80	0,73
konti116	160	140	2,1945	40,81	36,20	88,70	6,98	1,79
konti117	140	140	5,5012	42,84	39,33	91,82	5,91	0,98
konti118	120	140	7,8012	38,87	34,95	89,92	5,40	1,85
konti119	120	200	7,7315	39,94	36,02	90,19	5,55	1,73
konti120	120	120	7,1077	26,35	24,37	92,49	4,17	0,89
konti121	140	120	2,3349	25,32	24,19	95,52	4,41	0,02
konti122	160	120	1,6228	13,42	12,45	92,80	3,32	0,52
konti123	160	200	1,6500	31,77	30,24	95,21	3,70	0,35
konti124	160	140	0,7000	14,56	14,08	96,69	2,32	0,14
konti125	160	120	0,4900	8,09	7,54	93,23	2,18	0,37

Versuch	T °C	p bar	t min	U %	A (PEA) %	S(PEA) %	S(Bis-PEA)%	A(Olig) %
konti126	140	200	2,1500	23,64	22,34	94,50	3,12	0,56
konti128	140	120	0,7400	13,55	12,77	94,24	1,99	0,51
konti129	120	200	2,4600	15,97	14,99	93,86	2,14	0,64
konti130	120	140	2,2700	8,71	8,18	93,97	1,65	0,38
konti131	120	120	2,2200	7,52	7,08	94,19	1,67	0,31

9.2 Grafiken zur Berechnungen der experimentellen k-Werte

9.2.1 Experimente bei 200 bar

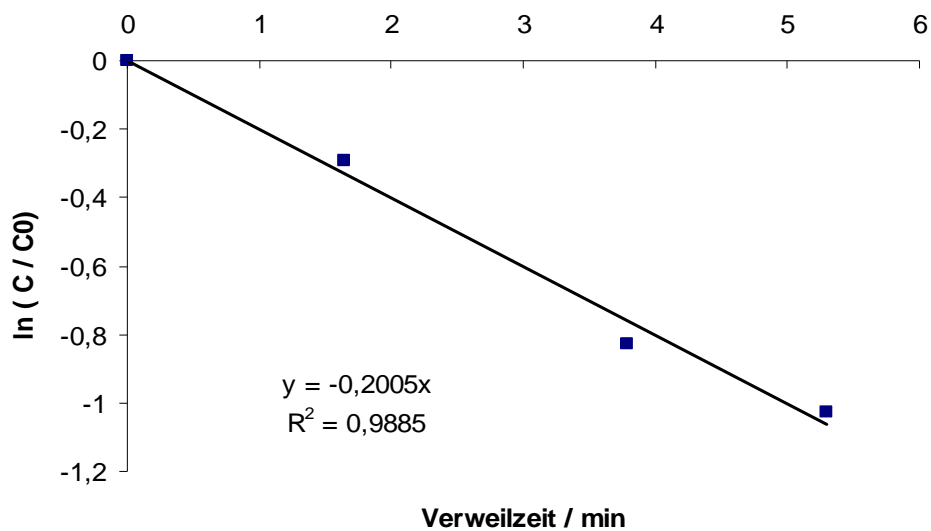


Abbildung 9.1: Logarithmus des Quotienten der Styrol-Konzentration zur Zeit t gegen Anfangskonzentration in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 160 °C, 200 bar

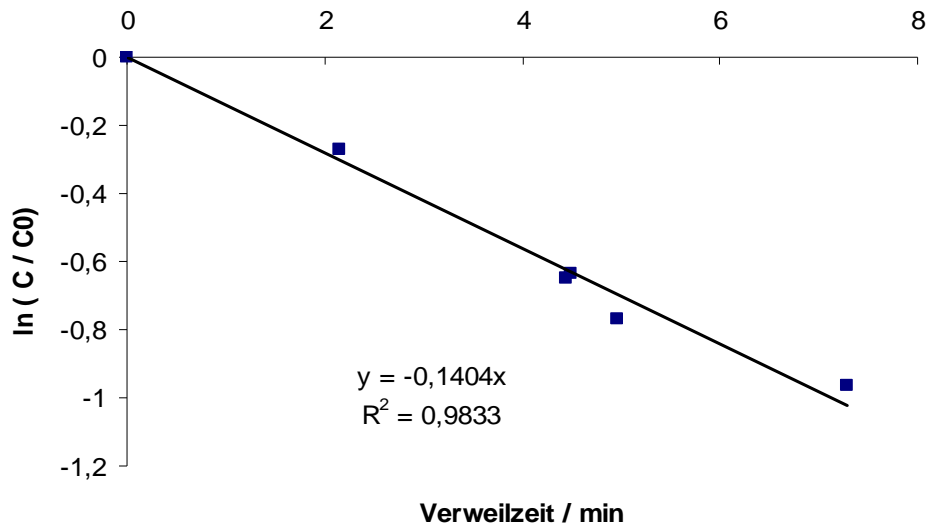


Abbildung 9.2: Logarithmus des Quotienten der Styrol-Konzentration zur Zeit t gegen Anfangskonzentration in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 140 °C, 200 bar

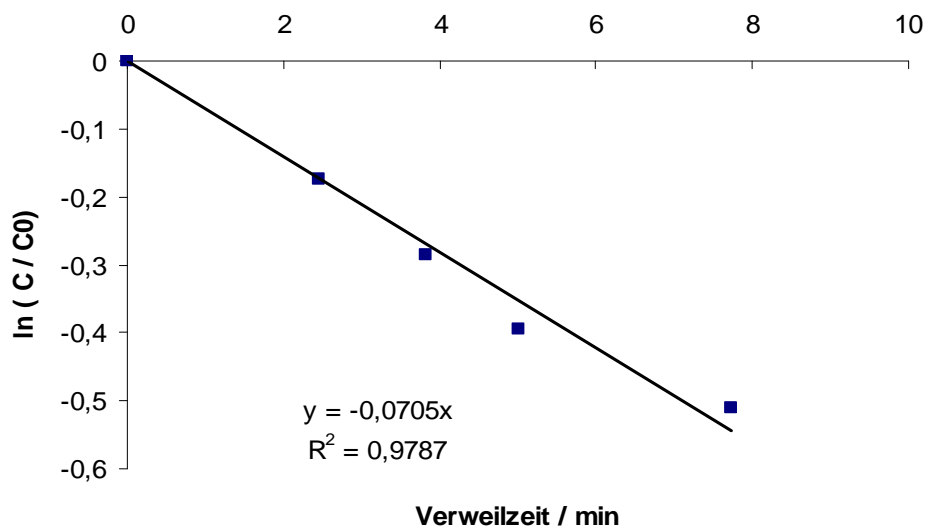


Abbildung 9.3: Logarithmus des Quotienten der Styrol-Konzentration zur Zeit t gegen Anfangskonzentration in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 120 °C, 200 bar

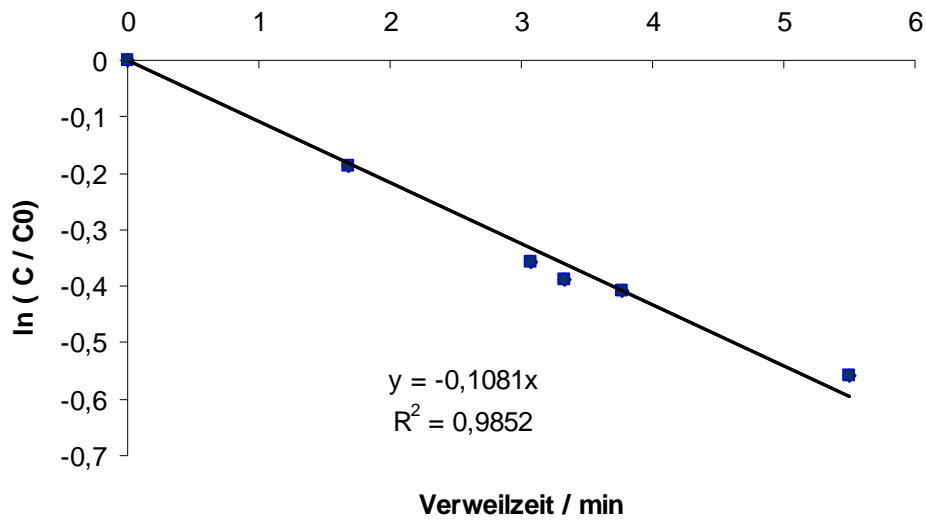


Abbildung 9.4: Logarithmus des Quotienten der Styrol-Konzentration zur Zeit t gegen Anfangskonzentration in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 140 °C, 140 bar

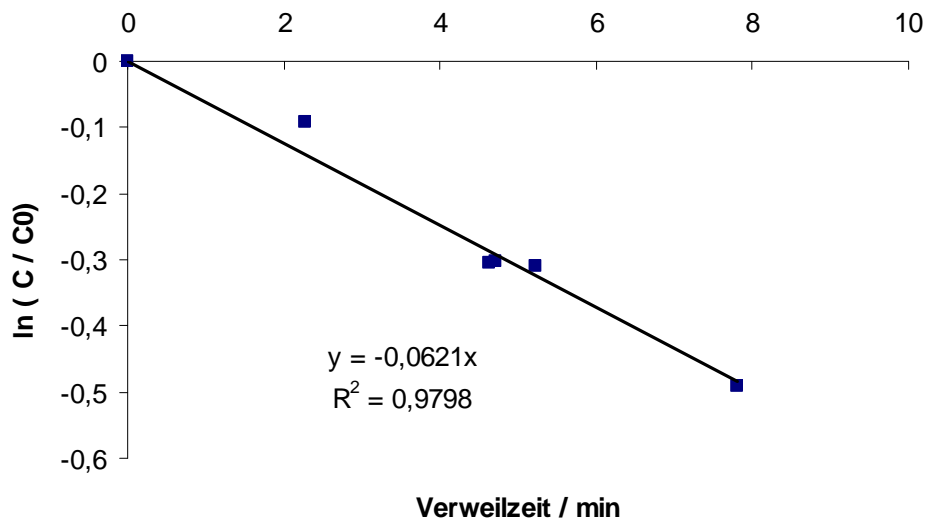


Abbildung 9.5: Logarithmus des Quotienten der Styrol-Konzentration zur Zeit t gegen Anfangskonzentration in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 120 °C, 140 bar

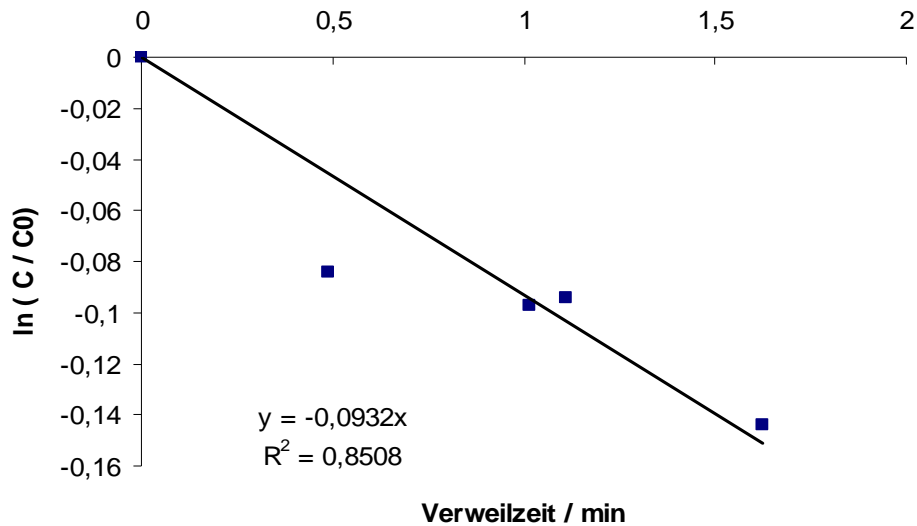


Abbildung 9.6: Logarithmus des Quotienten der Styrol-Konzentration zur Zeit t gegen Anfangskonzentration in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 160 °C, 120 bar

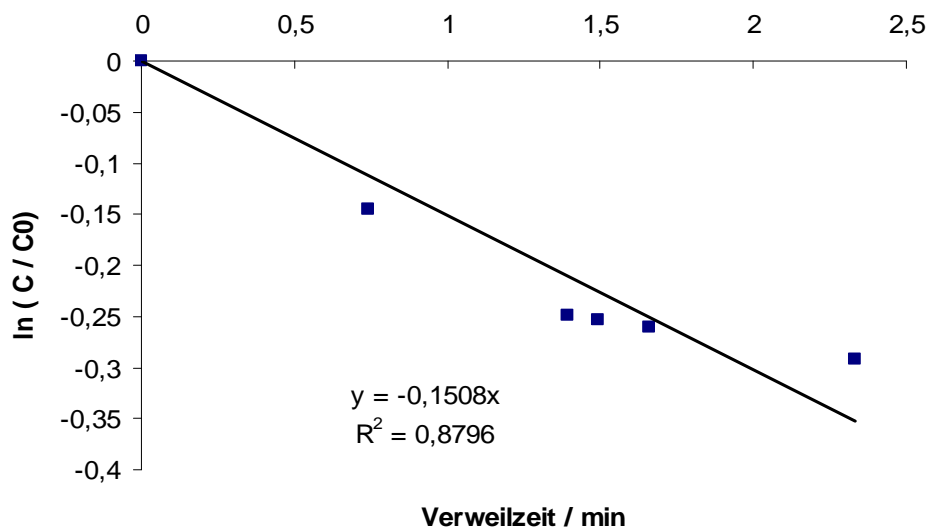


Abbildung 9.7: Logarithmus des Quotienten der Styrol-Konzentration zur Zeit t gegen Anfangskonzentration in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 140 °C, 120 bar

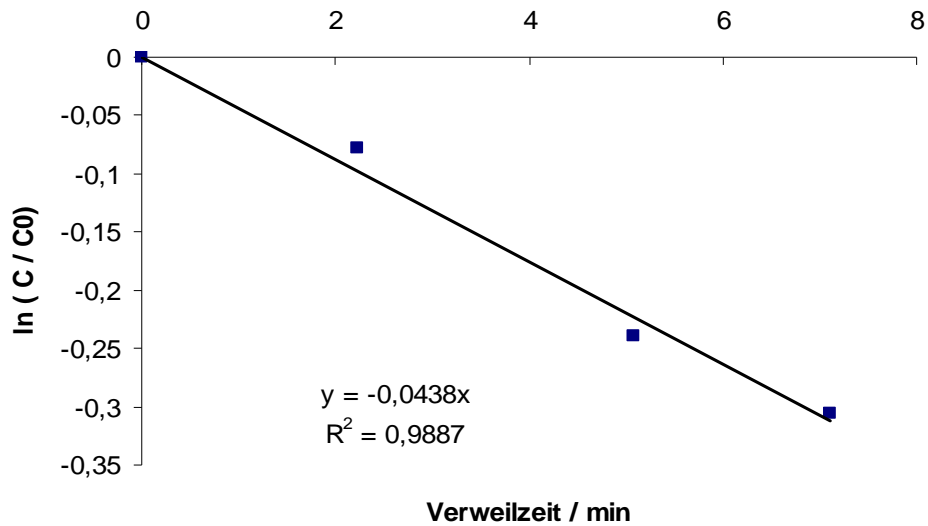


Abbildung 9.8: Logarithmus des Quotienten der Styrol-Konzentration zur Zeit t gegen Anfangskonzentration in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 120 °C, 120 bar

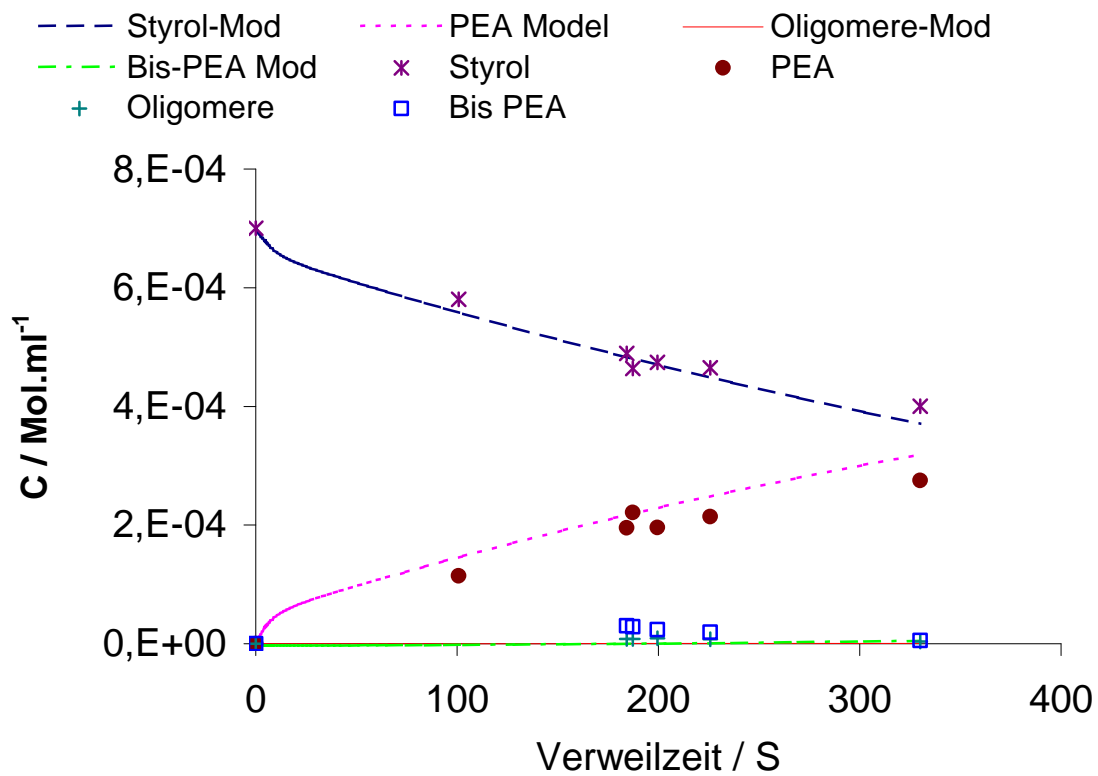


Abbildung 9.9: Umsetzung von Styrol bei 140 °C und 140 bar. Vergleich der experimentellen und der berechneten Daten.

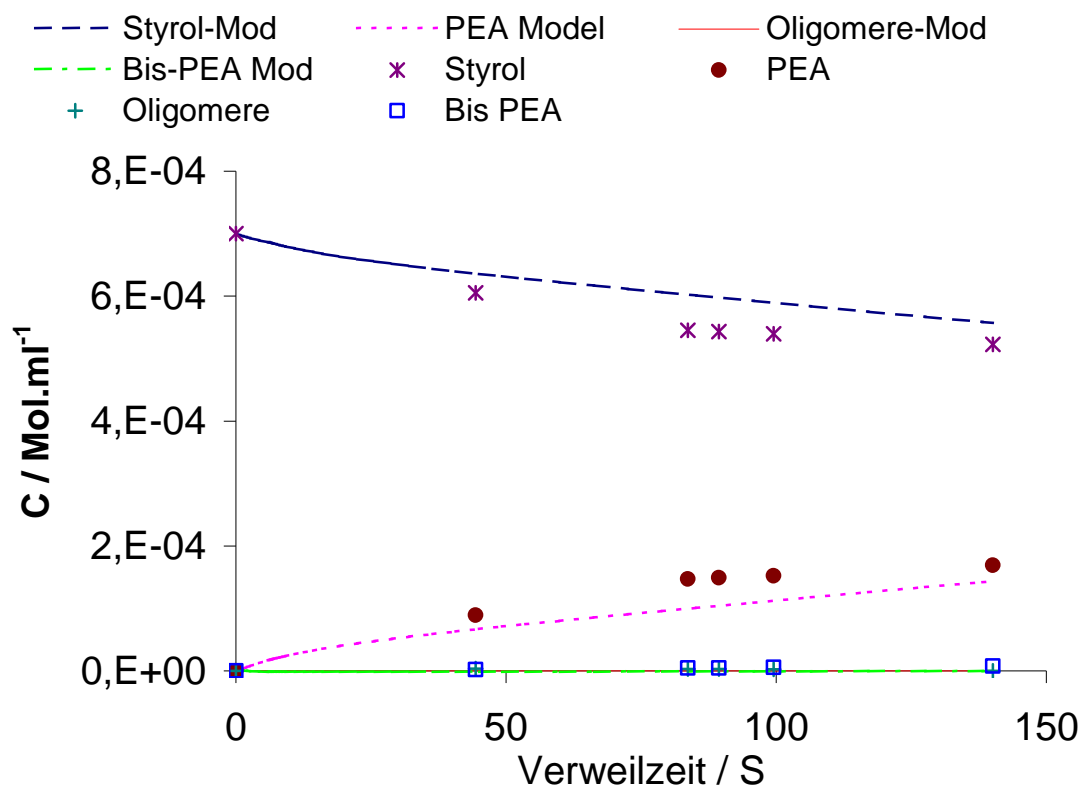


Abbildung 9.10: Umsetzung von Styrol bei 140 °C und 120 bar. Vergleich der experimentellen und der berechneten Daten.

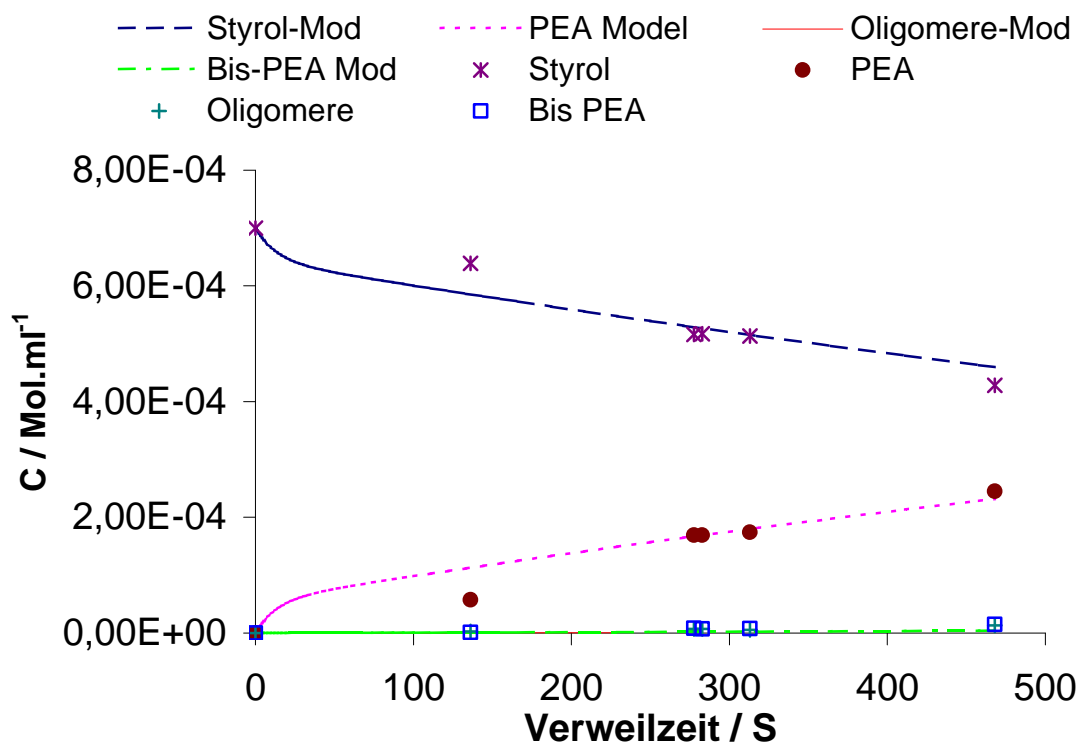


Abbildung 9.11: Umsetzung von Styrol bei 120 °C und 140 bar. Vergleich der experimentellen und der berechneten Daten.

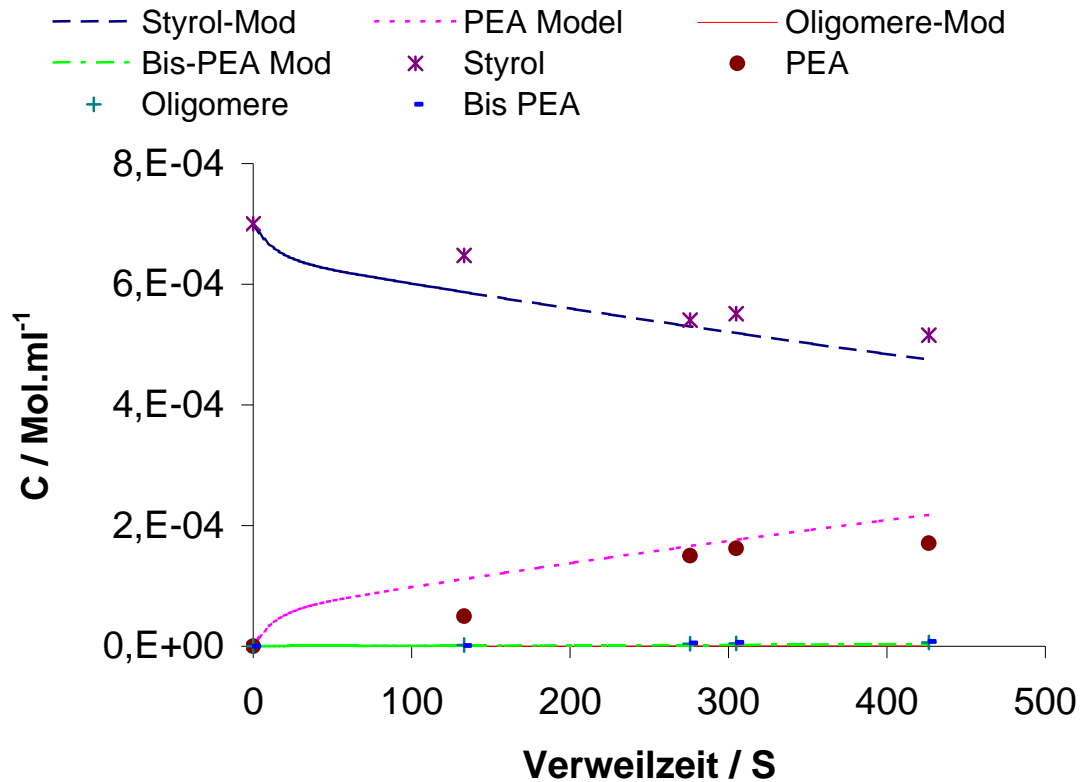


Abbildung 9.12: Umsetzung von Styrol bei 120 °C und 120 bar. Vergleich der experimentellen und der berechneten Daten.

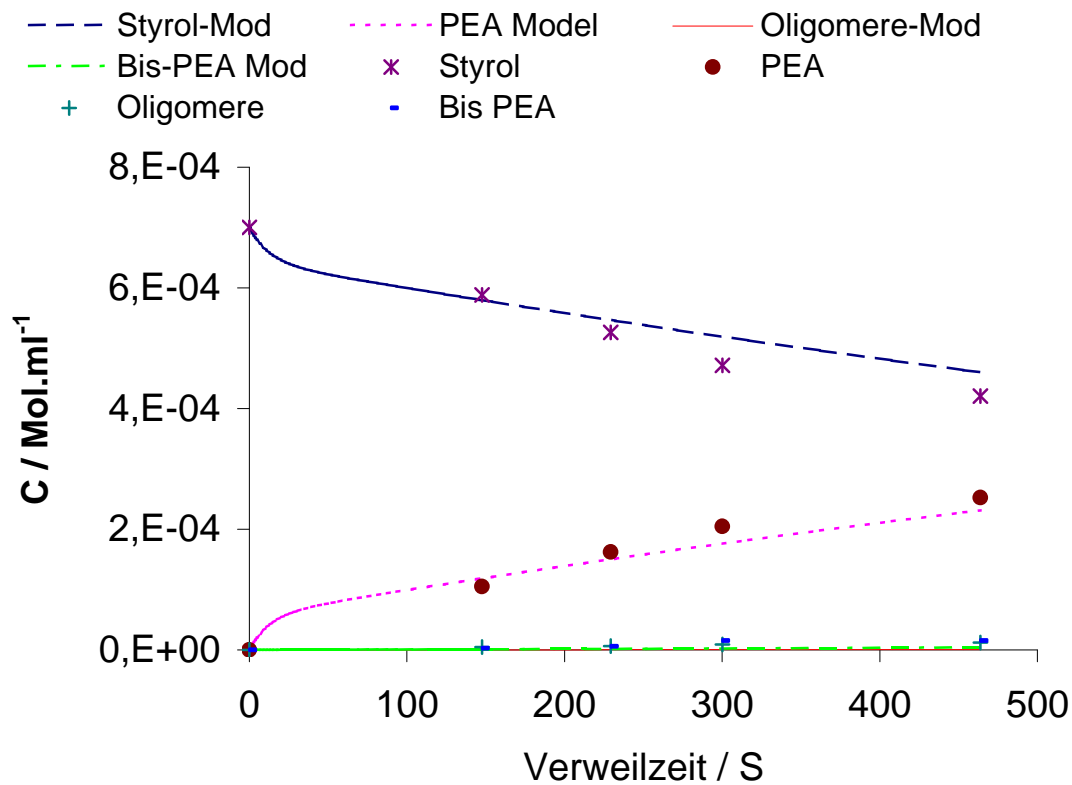


Abbildung 9.13: Umsetzung von Styrol bei 120 °C und 200 bar. Vergleich der experimentellen und der berechneten Daten.

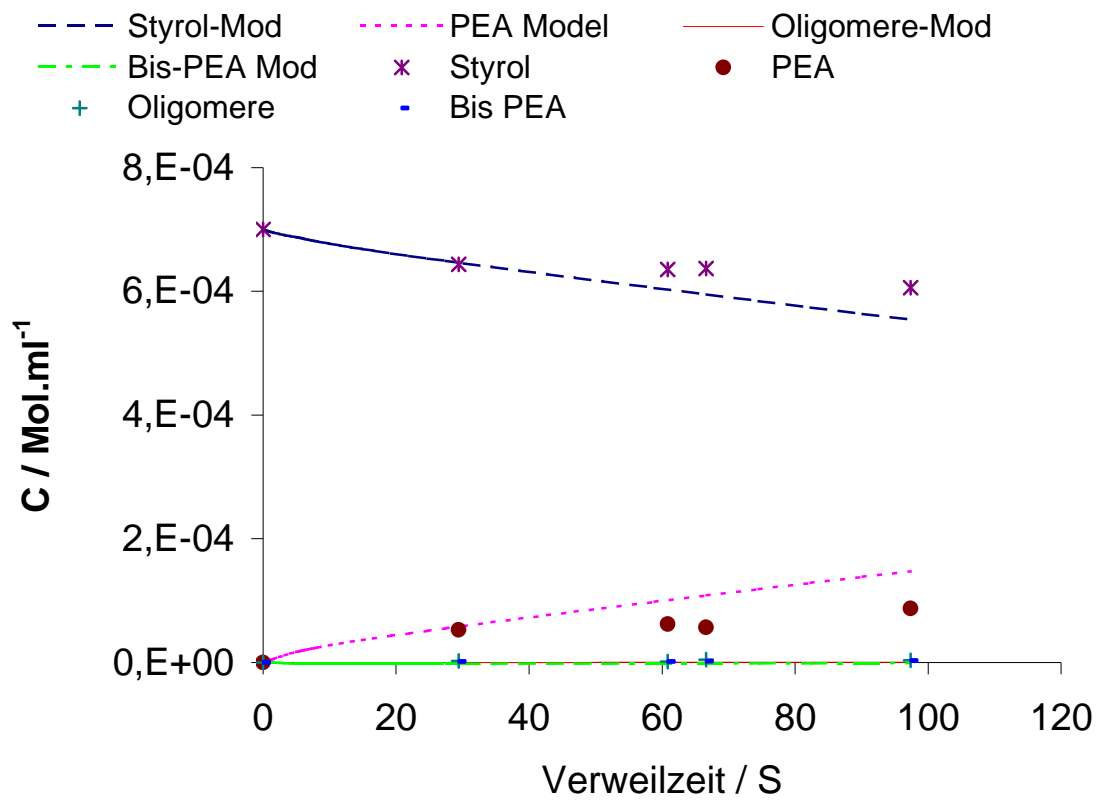


Abbildung 9.14: Umsetzung von Styrol bei 160 °C und 120 bar. Vergleich der experimentellen und der berechneten Daten.

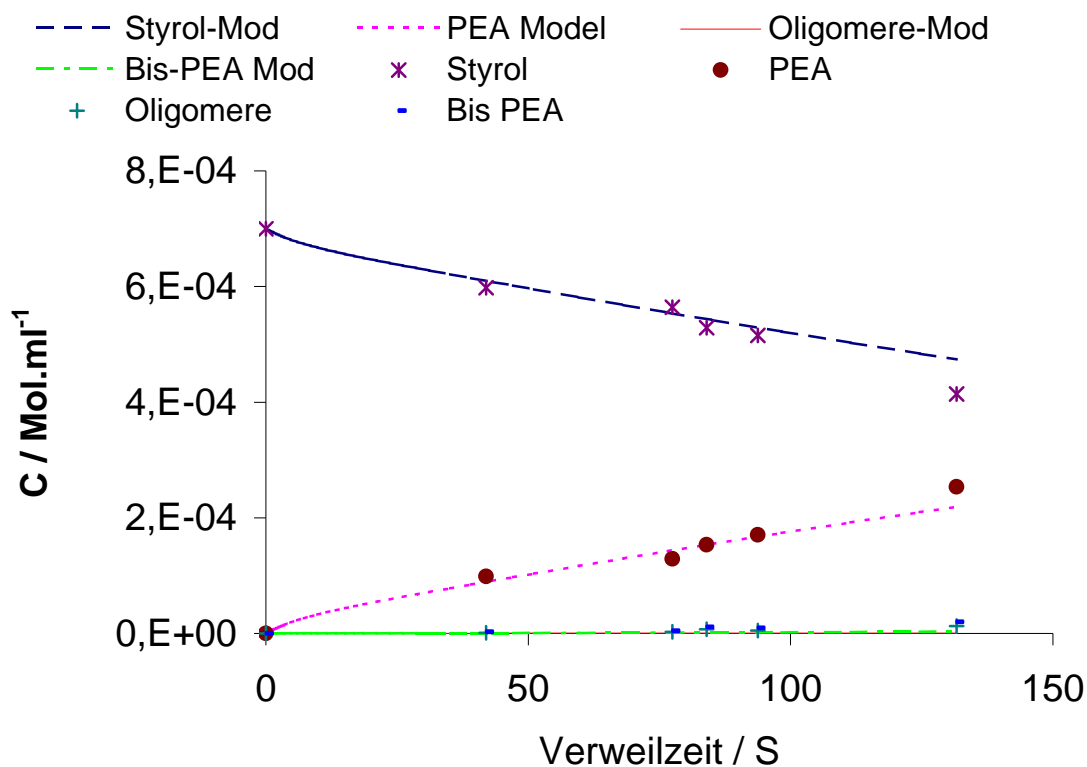


Abbildung 9.15: Umsetzung von Styrol bei 160 °C und 140 bar. Vergleich der experimentellen und der berechneten Daten.

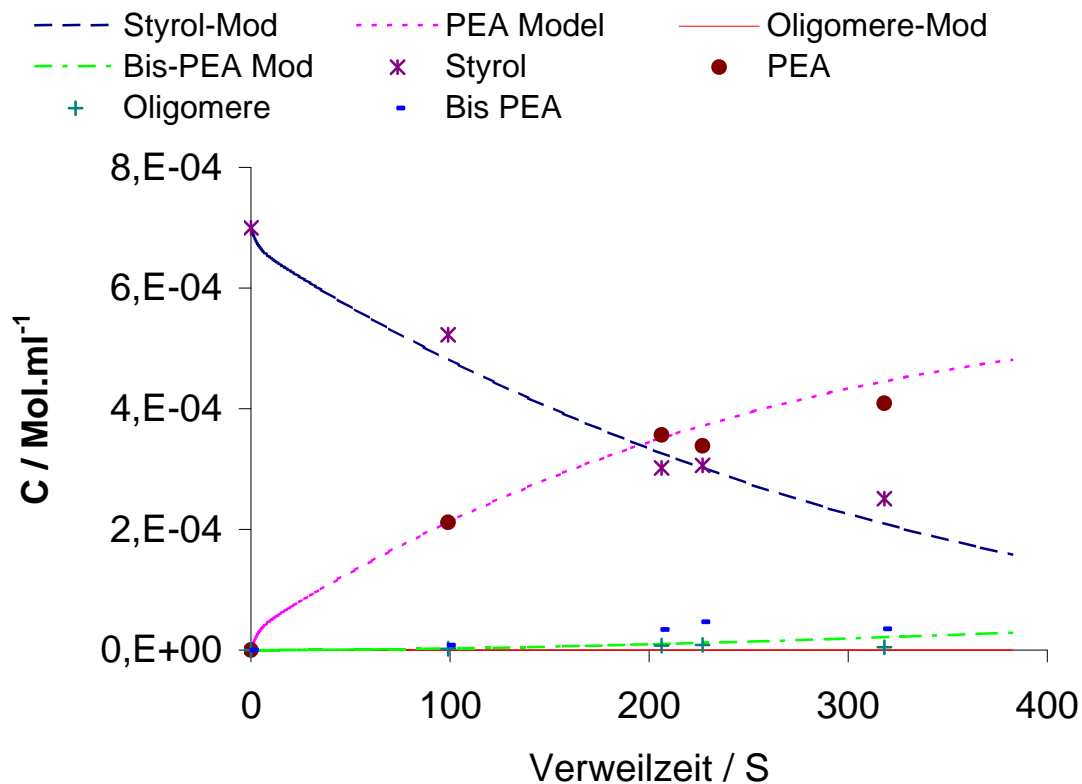


Abbildung 9.16: Umsetzung von Styrol bei 160 °C und 200 bar. Vergleich der experimentellen und der berechneten Daten.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen, die direkt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Meinen Professoren Herr Herbert Vogel und Herr Eckard Dinijus, danke ich für die interessante Aufgabenstellung und die Bereitstellung aller notwendigen fachlichen, technischen und finanziellen Mittel.

Herzlichen Dank, lieber Olaf, dass Du mir Vertrauen geschenkt hast und mir die Gelegenheit gegeben hast, ohne Hindernisse, selbstständig arbeiten zu dürfen und für Deine Unterstützung – von Dir aber auch durch Dich habe ich viel gelernt – mille Merci.

Mein Dank gilt auch den Meistern unserer Werkstatt: Herrn Friedrich Koch, Felix Schübel, Egbert Kehrwecker, Ricky Drexler und Karl Weiss für ihre hervorragende Unterstützung in allen technischen Angelegenheiten, auch wenn ich während der Vesper etwas gebraucht habe.

Für die Modellierung und die zahlreichen Diskussionen über die Auswertung der Ergebnisse möchte ich den Herrn Habil. Dr. Hans Ederer danken. An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Ulli Bauder für seine Unterstützung und Korrekturen bedanken.

Herzlichen Dank auch an meine Kollegen und Freunde, Peter Normile, Ortrud Aschenbrenner, Kerstin Langbein, Gökchen Agkül, Danuta Syridynska Agni und Jakub Sypien, Kacper Cerny, Jutta Hops, Heidi und Paul Dressler, Markus Bürgstein, der gesamten Arbeitsgruppe, besonders Hans Michael Orfgen und Constantin Maniut.

Abschließend danke ich allen Mitarbeitern des ITC-CPV für die freundliche Aufnahme im Institut und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Widmung

Diese Arbeit möchte ich allen Personen widmen, die mich bei der vorliegenden Arbeit Unterstützt haben.

Großen Dank schulde ich meiner Familie noch besonders meine Eltern, die immer an meiner Seite standen um mich weiter nach vorn zu bringen. Trotz vieler Kritiken von des Umfelds, bewiesen sie große Geduld und Offenheit wofür ich ihnen sehr dankbar bin.

Meinem Verlobter Rachid Slimani danke ich für seine Unterstützung und seine Anwesenheit in der schwierigen Zeiten für dich dediziere ich diese Arbeit.

Weiterhin möchte ich die vorliegende Arbeit meiner zweiten Familie in Deutschland, Birgit und Ahmed Sekkai widmen. Sie brachten mir Liebe und Geborgenheit entgegen, Unterstützung bei der anfängliche Schwierigen Zeiten in Deutschland.

Fatima Zohra Mesri
Augustastrasse 7.
76137 Karlsruhe

Karlsruhe, den 16.10.2007

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Fatima Zohra Mesri

Fatima Zohra Mesri
Augustastrasse 7.
76137 Karlsruhe

Karlsruhe, den 16.10.2007

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Fatima Zohra Mesri

Fatima Zohra Mesri

Dipl. Ing. Verfahrenstechnik

Augustastrasse 7

76137 Karlsruhe

Geb. 23 Juni 1974 in Oran / Algerien

ledig

Tel: 0721 – 9823625

Mobil: 0173 – 1714881

fatima.mesri@itc-cpv.fzk.de

LEBENS LAUF

Schulbildung

1979 – 1991

Grundschule und Gymnasium mit erfolgreich absolviertem Abitur

Studium

1991 – 1996

Studium als Verfahrenstechnikerin - Schwerpunkt: Thermische und Chemische Verfahrenstechnik - an der Technische Universität in Oran / Algerien

Diplomarbeit:

- Die Chemische und mechanische Verbesserung der Fließeigenschaften des Fueles in Pipelines
- Praktische Arbeit in der Raffinerie D´arzew, Oran/Algerien

2002 – Dato

Promotion an der Technische Universität Darmstadt (Abschluss 05/2007)

Doktorarbeit:

Chemische Synthesen in überkritischem Ammoniak als Lösungsmittel und Reaktand (Doktorvater: Prof. Dr. Ing. Herbert Vogel)

- Apparatur Konzipieren und Aufbau
- Chemische Synthese unter Schutzgas
- Optimierung und kinetische Untersuchungen
- Arbeiten mit Hochdrucktechnik „überkritische Fluide“

Berufliche Tätigkeiten

01/1997 – 07/2001

Labor Ingenieurin in verschiedene Labors bei Hopital d´El-Mouhghoun, Oran Algerien

Einsatzorte:

Laboratoire de Kontrole des Produits Pharmaceutique Oran

- Qualitätskontrolle von importierten Medikamenten nach Pharmacopea
- Analytische Methoden (HPLC, Dünneschicht Chromatographie, UV- Vis, Titrierung)

Institut Paramedicale d´Oran

- Unterricht und Praktikum für Allgemeine Chemie

Laboratoire de Toxicologie du CHU d´Oran

- Quantitative Analyse zum Nachweis von Alkohol und toxischen Substanzen im Blut, Urin oder Magen Flüssigkeit

Université des Sciences et de la technologie d´Oran in Algerien

- Vorbereitung von Praktikumsmaterialien und Lösungen
- Praktikum für Studenten in der Organische Chemie

Fatima Zohra Mesri

Publikationen

- Poster Präsentation auf „24 Deutsch-Polnisches Kolloquium der organometallischen Chemie, Bad Wildbad, Deutschland September 2004“
- Poster Präsentation auf der 8th Conference on Supercritical fluids and their Applications
- US patent angemeldet
- Publication in der Green Chemistry submitted

Sprachkenntnisse

Sehr gute Kenntnisse in Wort und Schrift in den Sprachen

- Englisch
- Deutsch
- Arabisch (Muttersprache)
- Französisch (Muttersprache)

16. März 2007